



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA  
MESTRADO EM FITOTECNIA

QUÉSIA SÁ PAVÃO

**PROCESSOS DE RETENÇÃO DO SULFOMETURON-METHYL EM  
DIFERENTES SOLOS**

MOSSORÓ

2020

QUÉSIA SÁ PAVÃO

**PROCESSOS DE RETENÇÃO DO SULFOMETURON-METHYL EM  
DIFERENTES SOLOS**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Fitotecnia do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Fitotecnia.

Linha de Pesquisa: Proteção de Plantas

Orientador: Daniel Valadão Silva, Prof. Dr.

Co-orientadores: Matheus de Freitas Sousa, Dr.

Carolina Malala  
Martins Souza, Profa. Dra.

MOSSORÓ

2020

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Biblioteca Central Orlando Teixeira (BCOT)  
Setor de Informação e Referência (SIR)

P337p Pavão, Quésia sá pavão.  
Processos de retenção do sulfometuron-methyl em  
diferentes solos / Quésia sá pavão Pavão. - 2020.  
62 f. : il.

Orientador: Daniel Valadão Silva Silva.  
Coorientador: Matheus de Freitas Sousa Sousa.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal  
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em  
Fitotecnia, 2020.

1. Análise multivariada. 2. Cinética. 3.  
Contaminação. 4. Interação. 5. Planta daninha. I.  
Silva, Daniel Valadão Silva, orient. II. Sousa,  
Matheus de Freitas Sousa, co-orient. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

QUÉSIA SÁ PAVÃO

**PROCESSOS DE RETENÇÃO DO SULFOMETURON-METHYL EM  
DIFERENTES SOLOS**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Fitotecnia do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Fitotecnia.

Linha de Pesquisa: Proteção de Plantas

Defendida em: 20 / 02 / 2020.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Daniel Valadão Silva, Prof. Dr. (UFERSA)  
Presidente



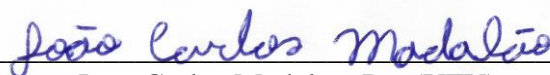
---

Eulene Francisco Da Silva, Profa. Dra. (UFERSA)  
Membro Examinador



---

Ricardo Henrique De Lima Leite, Prof. Dr. (UFERSA)  
Membro Examinador



---

João Carlos Madalão, Dr. (UFV)  
Membro Examinador

*Aos meus pais, aos meus irmãos,  
que dispensaram os momentos  
de convívio para a conquista  
deste sonho.*  
Dedico

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por ser quem Ele é, meu refúgio, meu Pai Celestial;

Ao meu pai João Jorge Silva Pavão, a minha mãe Aldenora Maria Sá Pavão, aos meus irmãos Davi, Filipe, Elias e Levi e ao meu namorado Juvenal, pela compreensão em todos os momentos, pela motivação a continuar nas situações difíceis, pela torcida, apoio, pelo carinho e amor a mim dedicados;

À Universidade Federal Rural do Semi-árido pela oportunidade de realizar este mestrado, através do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, e aos docentes que ao longo destes dois anos me ensinaram;

Ao meu orientador Dr. Daniel Valadão Silva pelo acolhimento, dedicação, esclarecimentos e partilha do seu vasto conhecimento;

Aos meus coorientadores, Dra Carolina Malala Martins Souza e Dr. Matheus de Freitas Souza pelas contribuições na construção desse trabalho;

Ao grupo NOMATO – Núcleo de Estudos em Matologia no Semiárido e seus colaboradores pelo apoio no desenvolvimento dessa pesquisa, tanto na experimentação quanto nas correções;

Ao professor Jefferson Dombroski por ceder o laboratório de Ecofisiologia Vegetal pelo qual é responsável, para a realização de parte dos ensaios da pesquisa;

Aos membros da banca avaliadora, pela contribuição;

Aos meus colegas, companheiros de aula e laboratório: Cassia Medeiros, Cydianne Cavalcante, Chistiane Noronha, Maiara Borges, Marcio Simoia, Héliida Mesquita e Henrique Campos. Estes que tornaram tudo mais colorido, divertido e permitiram uma reciprocidade de conhecimento e sentimentos ao longo desse período.

Mesmo onde há ouro e rubis em grande  
quantidade, os lábios que transmitem  
conhecimento são uma rara preciosidade.  
Provérbios 20:15

## RESUMO

A efetividade do herbicida no controle de plantas daninhas depende da sua disponibilidade na solução do solo para absorção das estruturas de propagação e raízes das plantas. Todavia isso também possibilita a lixiviação da molécula, promovendo contaminação ambiental. Conhecer a interação entre a molécula e o solo permite prever a eficiência na aplicação, garantindo a segurança ambiental. Nesta pesquisa foram realizados dois estudos para avaliar como as propriedades dos solos podem influenciar no comportamento do sulfometuron-methyl em quinze solos brasileiros. No primeiro experimento foi estudada a cinética de sorção do sulfometuron-methyl visando selecionar modelos cinéticos com melhor ajuste para descrever a velocidade de sorção do herbicida. No segundo estudo verificou-se a viabilidade da técnica de análise multivariada em agrupar os solos com propriedades semelhantes, determinando os coeficientes de sorção e dessorção. Ambos, adotaram um delineamento inteiramente casualizado, realizado em triplicata e a quantificação do herbicida foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência. A velocidade de sorção foi avaliada pelo método de equilíbrio em batelada e a quantidade sorvida e a remanescente na solução do solo foram usadas para construção dos modelos cinéticos dos quinze solos estudados. A retenção do herbicida foi estimada pela constante de sorção ( $K_f$ ) e a constante de dessorção ( $K_{fd}$ ) obtidas pelas isotermas de Freundlich. Constatou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais eficaz para a descrição da cinética do sulfometuron-methyl. O tempo de equilíbrio da sorção mostrou-se diferente entre os solos. O tempo máximo para atingir o equilíbrio foi 524,4 minutos e o mínimo 69,1 minutos. A análise multivariada separou os 15 solos em 5 grupos, através do potencial hidrogeniônico (pH), capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por bases (V), saturação por alumínio (m), carbono orgânico total (COT), e argila. Conclui-se que o processo de sorção e dessorção do herbicida sulfometuron-methyl varia com o solo e que a eficiência do herbicida no controle de plantas daninhas e seu potencial de impacto ambiental pode ser estimado baseado nas propriedades do solo.

**Palavras-chave:** Análise multivariada. Cinética. Contaminação. Interação. Planta daninha.



## ABSTRACT

The effectiveness of the herbicide in the control of weeds depends on its availability in the soil solution to absorb the propagation structures and roots of the plants. However, this also allows the leaching of the molecule, promoting environmental contamination. Knowing the interaction between the molecule and the soil allows to predict the efficiency in the application, ensuring environmental safety. In this research, two studies were carried out to evaluate how the properties of soils can influence the behavior of sulfometuron-methyl in fifteen Brazilian soils. In the first experiment, the sorption kinetics of sulfometuron-methyl were studied to select kinetic models with the best fit to describe the sorption speed of herbicide. In the second study, the viability of the multivariate analysis technique of grouping of groups of soils with similar properties was verified, determining the sorption and desorption coefficients. Both were in a completely randomized design, performed in triplicate and the herbicide quantification was performed by high performance liquid chromatography. The sorption speed was evaluated by the batch equilibrium method and the amount absorbed and the remainder in the soil solution were used to build the kinetic models of the fifteen studied soils. The herbicide retention was estimated by the sorption constant ( $K_f$ ) and the desorption constant ( $K_d$ ) obtained by Freundlich isotherms. It was found that the pseudo-second order model is the most effective for describing the kinetics of sulfometuron-methyl. The equilibrium time of sorption was different between soils. The maximum time to reach balance was 524.4 minutes and the minimum 69.1 minutes. The multivariate analysis separated the 15 soils into 5 groups, through hydrogen potential (pH), cation exchange capacity (CEC), base saturation (BS), aluminum saturation (m), total organic carbon (TOC), and clay. It was concluded that the sorption and desorption process of the herbicide sulfometuron-methyl varies with the soil and that the efficiency of the herbicide in controlling weeds and its potential for environmental impact can be estimated based on the properties of the soil.

**Keywords:** Multivariate analysis. Kinetics. Contamination. Interaction. Weed.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

- Figura 1 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) para o tempo de equilíbrio do sulfometuron-methyl nos 15 solos avaliados..... 29
- Figura 2 – Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (PSO) para o tempo de equilíbrio do sulfometuron-methyl nos 15 solos avaliados..... 30
- Figura 3 – Concentração máxima adsorvida no equilíbrio para o sulfometuron-methyl nos 15 solos avaliados..... 33
- Figura 4 – Correlação linear de Person entre o atributo pH do solo e a capacidade de sorção máxima no equilíbrio ( $q_e$ ) para os solos de alta capacidade de sorção..... 35
- Figura 5 – Correlação linear de Person entre o atributo carbono orgânico total (COT) a capacidade de sorção máxima no equilíbrio ( $q_e$ ) para os solos de baixa capacidade de sorção..... 36
- Figura 6 – Correlação linear de Person entre o atributo capacidade de troca catiônica (CTC) e a capacidade de adsorção máxima no equilíbrio ( $q_e$ ) para os solos de baixa capacidade de sorção..... 37

### CAPÍTULO 11

- Figura 1 – Dendrograma das amostras de solo em cinco grupos, produzido pelo método de Ward a partir das distâncias euclidianas, obtidas em função das variáveis pH, CTC, V, m, COT e argila, Kfs e Kfd.. ..... 54
- Figura 2 – Isotermas de sorção (direita) e dessorção (esquerda) de Freundlich para o sulfometuron-methyl nos solos.....57

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I

Tabela 1	– Locais de coleta dos solos estudados.....	24
Tabela 2	– Principais atributos químicos e físicos selecionados das amostras de 15 solos brasileiros.....	25
Tabela 3	– Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para o sulfometuron-methyl nos 15 solos avaliados.....	28
Tabela 4	– Critério Akaike corrigido (AICc) para seleção de modelos cinéticos não aninhados em função da verossimilhança e número de parâmetros estimados dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) nos 15 solos avaliados.....	31
Tabela 5	– Tempo para o equilíbrio entre a concentração adsorvida e a remanescente na solução do solo para os 15 solos avaliados.....	32

### CAPÍTULO II

Tabela 1	– Locais de coleta dos solos estudados.....	46
Tabela 2	– Atributos químicos e físicos das amostras dos 15 solos brasileiros.....	47
Tabela 3	– Composição mineralógica dos quinze solos estudados.....	48
Tabela 4	– Análise de correlação de Pearson entre os atributos dos 15 solos para o sulfometuron-methyl.....	52
Tabela 5	– Componentes principais extraídos para atributos de solos e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade.....	53
Tabela 6	– Classificação das amostras nos grupos definidos pela análise de agrupamento e validados pela análise discriminante.....	54
Tabela 7	– Média e desvio padrão dos coeficientes de sorção, coeficientes de dessorção e atributos físicos e químicos para os grupos de solo formados a partir da análise de agrupamento segundo Ward.....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

pH	Potencial hidrogeniônico
CTC	Capacidade de troca de cátions
COT	Carbono orgânico total
UHPLC	<i>Ultra high performance liquid chromatography</i>
DAD	Detector arranjo de diodo
C <sub>18</sub>	Coluna de fase reversa
PVDF	Difluoreto de polivinilideno
AC	Análise de cluster
ACP	Análise de componentes principais
AD	Análise discriminante
AIC <sub>c</sub>	Critério de Informação de Akaike corrigido
RMSE	Raiz do erro quadrático médio
PPO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
C lábil	Carbono lábil
LAd	Latossolo Amarelo Distrófico
GX	Gleissolo Háptico
PV	Argissolo Vermelho
ESK	Espodossolo Ferri-humilúvico
LVA	Latossolo Vermelho-Amarelo
CX	Cambissolo Háptico
LVAd	Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico
FTe	Plintosolo Argilúvico Eutrófico Típico
RQ	Neossolo Quartzarênico
PVA	Argissolo Vermelho-Amarelo
LV	Latossolo Vermelho
PVAd	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico
LVd	Latossolo Vermelho Distrófico
LVdf	Latossolo Vermelho Distroférico
PVef	Argissolo Vermelho Eutroférico
MOS	Matéria orgânica do solo
LTOC-LCEC	Baixo carbono orgânico total e capacidade de troca catiônica

HpH	Alto pH
LpH-HTOC	Baixo pH e Alto carbono orgânico total
HpH-HCEC	Alto pH e capacidade de troca catiônica
LTOC-Lclay	Baixo carbono orgânico total e argila

## LISTA DE SÍMBOLOS

@	Arroba
©	Copyright
®	Marca registrada
%	Porcentagem
\$	Cifrão
$K_{ow}$	Constante de partição octanol-água
pKa	Constante de ionização do ácido fraco
S	Solubilidade
$K_{fs}$	Constante de sorção
$K_{fd}$	Constante de dessorção
$C_s$	Concentração do herbicida sorvido ao solo
1/n	Fator de linearização
$C_m$	Quantidade máxima de herbicida adsorvido
$C_e$	Concentração de equilíbrio do herbicida na solução
°C	Graus Celsius
$CaCl_2$	Cloreto de cálcio
$g\ ha^{-1}$	Grama por hectare
$g\ L^{-1}$	Grama por litro
$g\ kg^{-1}$	Grama por quilograma
$mg\ L^{-1}$	Miligrama por litro
cm	Centímetro
$R^2$	Coefficiente de determinação
nm	Manômetro
mm	Milímetro
m	Metro
$cmol_c\ dm^{-3}$	Centimol de carga por decímetro cúbico
mM	Milimolar
HCOOH	Ácido metanoico
$\mu L$	Microlitro
$mL\ min^{-1}$	Mililitro por minuto
g	Grama
g	Gravidade

±	Mais ou menos
mL	Mililitro
µm	Micrômetro
q <sub>e</sub>	capacidade de adsorção em tempo de equilíbrio
mg kg <sup>-1</sup>	Miligrama por quilograma
Q <sub>t</sub>	capacidade de adsorção no tempo
t	Tempo
min	Minuto
k <sub>1</sub>	constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
k <sub>2</sub>	constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
mg/g	Miligrama por grama
Fe	Ferro
P	Fósforo
K <sup>+</sup>	Potássio trocável
Ca <sup>+2</sup>	Cálcio trocável
Mg <sup>+2</sup>	Magnésio trocável
Al <sup>+3</sup>	Alumínio trocável
V%	Saturação por base
m	Saturação por alumínio
H	Hidrogênio

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL .....	17
	REFERÊNCIAS .....	19
	<b>CAPÍTULO I - CINÉTICA DE SORÇÃO DO SULFOMETURON-METHYL EM DIFERENTES SOLOS BRASILEIROS .....</b>	<b>20</b>
	RESUMO .....	20
1	INTRODUÇÃO .....	22
2	MATERIAL E MÉTODOS .....	23
2.1	Amostragens dos solos .....	23
2.2	Caracterização dos solos .....	24
2.3	Produto Químico.....	25
2.4	Experimentos da cinética de sorção .....	25
2.5	Método Analítico .....	26
2.6	Modelos cinéticos de sorção .....	26
2.7	Análise estatística .....	27
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
3.1	Modelos cinéticos de sorção .....	27
3.2	Efeito do pH .....	34
4	CONCLUSÕES .....	37
	REFERÊNCIAS .....	38
	<b>CAPÍTULO II - ENTENDENDO O COMPORTAMENTO DO SULFOMETURON-METHYL EM SOLOS ATRAVÉS DA ANÁLISE MULTIVARIADA .....</b>	<b>42</b>
	RESUMO .....	42
1	INTRODUÇÃO .....	44
2	MATERIAL E MÉTODOS .....	45
2.1	Coleta e caracterização dos solos .....	45
2.2	Produtos químicos .....	48
2.3	Determinação do tempo de equilíbrio para sorção .....	48
2.4	Determinação do coeficiente de sorção .....	49
2.5	Determinação do coeficiente de dessorção .....	49
2.6	Método Analítico .....	50
2.7	Análise estatística .....	50



<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
<b>3.1</b>	<b>Análise de componentes principais, cluster e discriminante .....</b>	<b>51</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>59</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>63</b>
	<b>APÊNDICE I .....</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, com produção na safra de 2019 estimada em 667.532.475 toneladas (IBGE, 2020; FAOSTAT, 2019). A cultura da cana-de-açúcar é considerada multifuncional pois, além do açúcar, derivam da planta produtos como etanol, cachaça, rapadura e energia elétrica a partir da queima do bagaço (CONAB, 2019). Durante seu ciclo são necessárias a realização de várias práticas agrícolas visando atender as necessidades da cultura, bem como reduzir os efeitos negativos de fatores bióticos como a ocorrência de pragas, doenças e plantas daninhas.

As infestações das plantas daninhas durante o cultivo da cana-de-açúcar são comuns e, por isso, as práticas de controle da comunidade infestante tem sido um dos principais componentes do custo de produção da cultura (CHRISTOFFOLETI et al., 2009). Dentre essas práticas para o controle das plantas daninhas, destaca-se o uso de herbicidas aplicados antes e após o plantio.

O sulfometuron-methyl é um herbicida utilizado na cultura da cana-de-açúcar para o controle em pré-emergência de plantas daninhas quando em mistura com diuron e hexazinone e como maturador quando aplicado isoladamente. Atua na inibição da enzima acetolactato sintase, precursora da síntese de aminoácidos essenciais para as plantas. É considerado um herbicida ácido fraco (constante de dissociação ácida -  $pK_a$  5,2), moderadamente solúvel em água (244 mg L<sup>-1</sup> a 25 °C) e lipofílico (coeficiente de partição octanol-água - Log  $K_{ow}$  1,20) (NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH (NIH), 2020).

Em geral, o solo pode ser considerado o principal receptor de herbicidas. Entretanto, após um herbicida alcançar o solo, o destino final está sujeito aos processos de transformação, transporte e/ou retenção. Esses processos podem ocorrer simultaneamente ou isolados e são influenciados pelas condições climáticas, características dos produtos e propriedades física e química dos solos, tornando esse processo dinâmico.

O processo de retenção de um herbicida no solo contribui para a redução da sua lixiviação e escoamento, evitando que alcance águas subterrâneas e/ou superficiais; a retenção também é responsável pela redução da biodisponibilidade e possíveis efeitos nocivos sobre organismos não-alvo (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008). As moléculas que estão na solução do solo podem serem retidas nas partículas da fase sólida e também podem serem liberadas da fase sólida para a solução do solo. O termo sorção é genericamente usado para mencionar mecanismos de retenção de íons e moléculas pela

fase sólida, como: adsorção, precipitação de superfície e polimerização. O processo de liberação da molécula para fase sólida é denominado dessorção (MEURER et al., 2006).

A sorção torna o herbicida indisponível na solução do solo e pode ser influenciada pelas características físico-química da molécula como solubilidade em água, constante de ionização eletrolítica, constante de partição octanol-água, pressão de vapor e constante de Henry. É influenciada também pelas propriedades físicas e químicas do solo, como textura, pH, capacidade de troca catiônica (CTC), conteúdo de carbono orgânico, entre outros (TAKESHITA et al., 2019) e ainda, pelas condições climáticas.

Tanto a sorção, como também o processo reverso, chamado dessorção são estudados para ver o comportamento do herbicida no solo. Alguns modelos matemáticos de cinética foram desenvolvidos, como, primeira ordem e segunda ordem reversíveis, primeira ordem e segunda ordem irreversíveis, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (HO, 2006). Prever a taxa na qual a adsorção ocorre para um determinado sistema é, provavelmente, o fator mais importante na adsorção da molécula herbicida e para investigar os mecanismos de adsorção, modelos cinéticos que descrevem a ordem de reação dos sistemas de adsorção com base na concentração da solução foram sugeridos, como por exemplo, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com base na concentração da solução (HO, 2006).

De posse do conhecimento do processo de sorção, a análise multivariada também tem sido útil na predição da sorção de herbicidas no solo. Esta análise multivariada permite agrupar solos com base em suas propriedades físicas e químicas, resultando em grupos com uma capacidade de adsorção semelhante (DAS CHAGAS et al, 2019). O conhecimento sobre o processo de retenção do sulfometuron-methyl nos solos de diversas regiões brasileiras é fundamental para entender os riscos de contaminação ambiental.

Os herbicidas são o meio mais econômico de controle de plantas daninhas, no entanto, há uma preocupação ambiental quanto ao uso repetido desses produtos. Com o intuito de garantir a eficácia no controle de plantas daninhas e segurança ambiental é necessário estudar as interações que ocorrem entre o herbicida e o solo. Sendo assim, objetivou-se com este estudo avaliar a influência dos atributos físico e químicos do solo no comportamento do sulfometuron-methyl.

## REFERÊNCIAS

- ARIAS-ESTÉVEZ, M. et al. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 123, n. 4, p. 247-260, 2008.
- CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Perfil do Setor do Açúcar e do Etanol no Brasil: Edição para a safra 2015/16. Brasília: **Companhia Nacional de Abastecimento**. 2020. Disponível em:< <http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 21 jan.2020.
- CHRISTOFFOLETI, P. J. et al. Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar. **Piracicaba: CP**, v. 2, p. 72, 2009.
- DAS CHAGAS, P. S. F. et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.
- FAOSTAT 2019. **Food and Agriculture Organization of the United Nations: Crops**. Disponível em:< <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize> >. Acesso em: 21 jan. 2020.
- HO, Y. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.
- IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - dezembro 2019**. Disponível em:< <https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>>. Acesso em: 21 jan. 2020.
- MEURER, E. J. et al (ed.). Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER, E. J. et al (ed.). **Fundamentos de Química do solo**. 3. ed. Porto Alegre: Evanfrat, 2006. Cap. 5. p. 117-160.
- NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH (NIH). **Sulfometuron-methyl**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfometuron-methyl>. Acesso em: 02 mar. 2020.
- TAKESHITA, V. et al. Sorption-desorption isotherms of diuron alone and in a mixture in soils with different physico-chemical properties. **African Journal of Agricultural Research**, v. 14, n. 13, p. 672-679, 2019.

## CAPÍTULO I

### CINÉTICA DE SORÇÃO DO SULFOMETURON-METHYL EM DIFERENTES SOLOS BRASILEIROS

#### RESUMO

A velocidade da reação de sorção influencia a biodisponibilidade do herbicida no solo e, conseqüentemente, os processos de transporte e transformação da molécula no ambiente. Nesta pesquisa, a cinética de sorção do sulfometuron-methyl foi avaliada em diferentes solos brasileiros cultivados com cana-de-açúcar. A velocidade de sorção foi avaliada pelo método de equilíbrio em batelada. A quantidade sorvida e remanescente na solução do solo foi usada para construção dos modelos cinéticos em quinze solos. Os coeficientes de correlação de Pearson foram calculados entre a capacidade máxima de sorção e as propriedades do solo. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste para descrever a cinética de sorção do sulfometuron-methyl nos solos. O tempo de equilíbrio da sorção variou entre 69,1 e 524,4 minutos. Os atributos dos solos pH, COT e CTC afetam a cinética de sorção do sulfometuron-methyl. O pH demonstrou correlação negativa com a capacidade de adsorção máxima no equilíbrio, enquanto COT e CTC correlacionam positivamente com a adsorção máxima. Os resultados encontrados demonstram que a velocidade de sorção do sulfometuron-methyl varia entre os solos e que esse fato deve ser considerado na definição da taxa de uso do herbicida para o controle das plantas daninhas, minimizando o risco de contaminação ambiental.

**Palavras chave:** Adsorção. Modelo cinético. Processo de retenção.

## **SORPTION KINETICS OF SULFOMETURON-METHYL IN DIFFERENT BRAZILIAN SOILS**

### **ABSTRACT**

The speed of the sorption reaction influences the bioavailability of the herbicide in the soil and, consequently, the transport and transformation processes of the molecule in the environment. In this research, the sorption kinetics of sulfometuron-methyl was evaluated in different Brazilian soils grown with sugarcane. The sorption speed was evaluated by the batch equilibrium method. The amount adsorbed and remaining in the soil solution was used to build the kinetic models in fifteen soils. Pearson's correlation coefficients were calculated between maximum sorption capacity and soil properties. The pseudo-second order model showed the best fit to describe the sorption kinetics of sulfometuron-methyl in soils. The sorption equilibrium time varied between 69.1 and 524.4 minutes. The attributes of soils pH, TOC and CEC affect the sorption kinetics of sulfometuron-methyl. The pH showed a negative correlation with the maximum adsorption capacity at equilibrium, while TOC and CEC positively correlate with the maximum adsorption. The results found demonstrate that the sorption speed of sulfometuron-methyl varies between soils and that this fact must be considered when defining the rate of use of the herbicide for weed control, minimizing the risk of environmental contamination.

**Keywords:** Adsorption. Kinetic model. Retention process.

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de herbicidas para o controle de plantas daninhas é comumente adotado na agricultura mundial, sobretudo, em cultivos agrícolas de larga escala. As vantagens no uso do controle químico são a menor dependência de mão de obra, melhor operacionalidade, baixo custo e alta eficiência (TOLEDO, 2015). Todavia, o uso intensivo de herbicidas tem aumentado as preocupações quanto ao risco de contaminação ambiental e toxicidade a organismos não alvos. Esse fato é agravado pelo uso incorreto destes produtos, desconsiderando as interações entre a molécula do herbicida e o ambiente no qual ele é aplicado.

O sulfometuron-methyl ([metil-2-(4,6-dimetilpirimidin-2-ilcarbamoilsulfamoil) benzoato]) é um herbicida utilizado em mistura com o diuron e o hexazinone na cultura da cana-de-açúcar (MENDES et al., 2016), recomendado para o controle em pré-emergência de plantas daninhas de folhas largas e gramíneas anuais e perenes (DOS REIS et al., 2017), e como regulador de crescimento da cana-de-açúcar quando utilizado isolado (CRUSCIOL et al., 2017). Esse herbicida pertence ao grupo das sulfoniluréias, sofre dissociação ( $pK_a=5,2$ ), moderadamente solúvel em água ( $244 \text{ mg L}^{-1}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e lipofílico (coeficiente de partição octanol-água -  $\text{Log } K_{ow}$  1,20) (HERTFORDSHIRE, 2019; NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH (NIH), 2020). Embora utilizado em baixa dose ( $4\text{-}50 \text{ g ha}^{-1}$ ) e com meia-vida curta, sua biossegurança tem sido questionada devido à possibilidade de lixiviação e contaminação das águas subterrâneas (SILVA et al., 2019; AZCARATE et al., 2015; DUSEK et al., 2015).

A sorção de herbicidas nas partículas do solo engloba os três processos de retenção (adsorção, absorção e precipitação) e está diretamente correlacionada com a lixiviação. Quando o herbicida é adsorvido pelos coloides orgânicos e minerais do solo, tanto a disponibilidade e mobilidade do pesticida são reduzidos no ambiente (ZHAO et al., 2014; CÁCERES-JENSEN et al., 2013). Além das diferentes capacidades de sorção que os solos apresentam para um determinado herbicida, a velocidade com que esse processo ocorre também pode ser diferente entre os solos. A velocidade na qual a sorção acontece depende da afinidade entre a adsorvente e adsorbato, e condições que retardam o processo de sorção podem elevar a disponibilidade do pesticida e o seu risco de contaminação ambiental (LONG et al., 2015). Para entender os fatores que afetam a velocidade das reações de sorção, alguns modelos matemáticos são utilizados para descrever o tempo necessário para que o processo de sorção atinja sua máxima

capacidade, considerando que esse processo não ocorre instantaneamente (CÁCERES et al., 2010).

O Brasil possui uma grande diversidade de solos devido a ampla diversidade de pedoambientes e de fatores de formação do solo, totalizando treze classes de solo. Apesar da grande variedade de solos, as classes dos Latossolos, Argissolos e Neossolos representam aproximadamente 70% do território nacional (EMBRAPA, 2020). A recomendação da aplicação de herbicidas pré-emergentes é baseada apenas na textura e teor de matéria orgânica. No entanto, existem outras propriedades do solo que pode conferir maior ou menor sorção a determinada molécula de herbicida, como pH, CTC e mineralogia (KAH; BROWN, 2006). A ausência do conhecimento desta interação pode promover a escolha de taxas ineficientes no controle das plantas daninhas ou, quando excessivas, causar a contaminação de solo e água.

A compreensão das interações entre herbicidas e solo é imprescindível para a recomendação segura desses produtos, assegurando alta eficiência de controle com menor risco de contaminação ambiental (DOS SANTOS et al., 2019a). Assim, levando em consideração as poucas informações disponíveis sobre o comportamento cinético do sulfometuron-methyl em solos brasileiros cultivados com cana-de-açúcar e o crescente uso desse herbicida na agricultura mundial, esse estudo teve o objetivo de investigar a cinética de sorção do sulfometuron-methyl, através da modelagem, em solos coletados de regiões canavieiras do Brasil.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Amostragens dos solos**

As amostragens dos solos foram realizadas em sete estados brasileiros, as cidades, o tipo de solo e as coordenadas geográficas encontram-se na Tabela 1. As amostras de solo foram oriundas de locais próximos a áreas com cultivo de cana-de-açúcar, sem histórico de uso de herbicidas. A coleta foi na camada de 0- 20 cm e no laboratório foram secas ao ar por 48h, destorroados e peneiradas em malha de 2 mm, obtendo a terra fina seca ao ar (TFSA), utilizada no experimento.

Os locais foram escolhidos para termos representatividade das classe onde o plantio de cana-de-açúcar é predominante no Brasil, assim selecionou-se quinze solo, denominados de *S1* a *S15*, cuja classificação é, respectivamente, *S1* - Latossolo Amarelo Distrófico (LAd), *S2* - Gleissolo Háplico (GX), *S3* - Argissolo Vermelho (PV), *S4* -



Espodosolo Ferri-humilúvico (ESK), *S5* - Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), *S6* - Cambissolo Háplico (CX), *S7* - Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd), *S8* - Plintossolo Argilúvico Eutrófico Típico (FTe), *S9* - Neossolo Quartzarênico (RQ), *S10* - Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), *S11* - Latossolo Vermelho (LV), *S12* - Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico (PVAd), *S13* - Latossolo Vermelho Distrófico (LVd), *S14* - Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf) e *S15* - Argissolo Vermelho Eutroférico (PVef).

**Tabela 1.** Locais de coleta dos solos estudados

Estado	Cidade	Solo	Coordenadas
Rio Grande do Norte	Tibau	LAd	4° 38' 00" S e 37° 15' 00" O
	Mossoró	LVAd	5° 3' 37,7" S e 37° 24' 14,4" O
	Mossoró	FTe	5° 3' 58,5" S e 37° 24' 3,2" O
	Pedro Velho	RQ	6° 25' 48" S e 35° 13' 28" O
Ceará	Quixeré	CX	5° 4' 44" S e 37° 48' 3" O
Alagoas	Maceió	GX	9° 30' 25" S e 35° 39' 25" O
	Maceió	LVA	9° 39' 21" S e 35° 44' 38" O
Pernambuco	Carpina	PV	7° 50' 35" S e 35° 16' 21" O
	Carpina	ESK	7° 48' 18" S e 35° 17' 38" O
São Paulo	Taguaritinga	PVA	21° 24' 36" S e 48° 30' 36" O
	Paulínia	PVAd	22° 54' 36" S e 47° 48' 12" O
Minas Gerais	Santa Vitória	LV	18° 51' 00" S e 50° 7' 12" O
Paraná	Maringá	LVd	23° 21' 07" S e 52° 04' 09" O
	Sarandi	LVdf	23° 24' 21" S e 51° 49' 55" O
	Paranavaí	PVed	23° 06' 22" S e 52° 30' 25" O

## 2.2 Caracterização dos solos

Os principais resultados da análise física e química dos solos são apresentados na Tabela 2. As análises de Carbono lábil, foram feitas de acordo com metodologia de Shang e Tiessen (1997). As demais análises foram realizadas segundo metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa à Agricultura - EMBRAPA, por Silva (2009) no Laboratório de Análises de Solo, Água e Planta do Semiárido (LASAPSA) da Universidade Federal Rural do Semiárido (UFERSA).

**Tabela 2.** Principais atributos químicos e físicos selecionados das amostras de 15 solos brasileiros

Solos classe	Solos número	pH (água)	COT (g/kg)	C lábil	CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	Areia	Silte %	Argila
LAd	S1	4,85	5,18	1,80	5,98	67,70	0,60	31,70
GX	S2	4,15	18,58	3,90	13,71	50,00	28,00	22,00
Pv	S3	4,64	11,44	2,80	16,78	49,00	8,00	43,00
ESK	S4	5,86	4,85	1,50	1,76	72,00	14,00	14,00
LVA	S5	5,84	9,46	2,00	1,77	63,00	11,00	23,00
CX	S6	6,53	8,71	2,10	2,94	48,00	14,00	37,00
LVA <sub>d</sub>	S7	4,58	4,71	1,30	7,60	77,60	2,40	20,00
F <sub>Te</sub>	S8	5,08	5,87	1,80	10,47	86,70	4,30	9,00
RQ	S9	5,55	3,25	1,40	2,19	93,00	5,00	2,00
PVA	S10	6,46	9,44	4,20	1,56	77,50	4,50	18,00
LV	S11	6,61	10,75	1,40	1,33	81,00	4,00	15,00
PVA <sub>d</sub>	S12	5,82	20,85	1,20	1,19	36,50	11,30	52,20
LV <sub>d</sub>	S13	5,30	4,58	2,60	15,60	8,30	8,50	83,20
LV <sub>d</sub> f	S14	6,40	8,71	3,40	16,68	15,50	11,10	73,40
PV <sub>ef</sub>	S15	6,30	18,34	0,10	8,12	12,40	2,60	85,00

Carbono orgânico total (COT), carbono lábil (C lábil), capacidade de troca catiônica (CTC).

### 2.3 Produto Químico

O padrão de sulfometuron-methyl com 99,6 % de pureza foi adquirido na empresa Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA). Uma solução estoque do sulfometuron-methyl foi preparada na concentração de 1.000 mg L<sup>-1</sup> em acetonitrila. As soluções de trabalho foram preparadas em solução aquosa de CaCl<sub>2</sub> 10 mM a partir da solução estoque. Os reagentes envolvidos eram de grau analítico e grau HPLC.

### 2.4 Experimentos da cinética de sorção

Os experimentos da cinética de sorção foram realizados a 25 ± 2 °C. Amostras em triplicata com 4 g de solos secos ao ar (isentas de herbicidas) foram misturadas com uma alíquota de 16,0 mL de uma solução aquosa de sulfometuron-methyl a 1,0 mg L<sup>-1</sup> (em CaCl<sub>2</sub> 10 mM) em tubos Falcon de 50 mL. Os tubos foram agitados verticalmente em diferentes intervalos de tempo (0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 60,0; 120,0; 240,0; 480,0; 720,0; 960 e 1440,0 minutos). Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.640 g durante sete minutos. Em seguida, o sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana PVDF de 0,22 µm para “vials” de 1,5 mL. Posteriormente, as amostras contidas nos

“vials” foram submetidas à análise por cromatografia líquida de ultra eficiência (*Ultra high performance liquid chromatography* - UHPLC).

## 2.5 Método Analítico

A quantificação do sulfometuron-methyl foi realizada utilizando o sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência (UHPLC), com um detector de arranjo de fotodiodo (DAD) (modelo Nexera X2 SPD-M30A, Shimadzu, Tóquio, Japão), coluna C18 de aço inox (Shim-pack XR-ODS III (1.6  $\mu\text{m}$ ) 75 mm de comprimento x 2 mm diâmetro interno, Shimadzu). As condições cromatográficas utilizadas foram uma fase móvel constituída por água (acidificada a 0,1% com HCOOH) / acetonitrila, na proporção de 3:7. O volume de injeção foi de 3  $\mu\text{L}$ , com um de fluxo de 0,3  $\text{mL min}^{-1}$  e comprimento de onda 245 nm.

## 2.6 Modelos cinéticos de sorção

Os modelos utilizados para o estudo da cinética de sorção do herbicida sulfometuron-methyl nos solos avaliados foram os seguintes:

Equação de pseudo-primeira ordem (PPO)

$$Q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

Onde:

$q_e$  = capacidade de adsorção ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em tempo de equilíbrio,  $Q_t$  = capacidade de adsorção ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min),  $k_1$  = é constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

Equação de pseudo-segunda ordem (PSO)

$$Q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

Onde:

$q_e$  = capacidade de adsorção ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em tempo de equilíbrio,  $Q_t$  = capacidade de adsorção ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min),  $k_2$  = é constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

Foi utilizado o Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) (HURVICH; TSAI, 1989) para avaliar a capacidade preditiva dos modelos e selecioná-los (OGASAWARA, 2016). Um menor valor de AICc foi interpretado como um melhor compromisso entre a capacidade preditiva e a complexidade do modelo.

## **2.7 Análise estatística**

As equações dos modelos cinéticos de sorção e a plotagem dos gráficos foram realizados com o auxílio do software estatístico RStudio (versão 3.6.1, R Core Team 2019). O coeficiente linear de Pearson foi utilizado para avaliar a correlação entre os atributos pH, COT e CTC do solo e a capacidade de adsorção máxima no equilíbrio ( $q_e$ ) para os solos de alta e baixa capacidade de sorção, utilizando o software Estatística 7.0.

## **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 Modelos cinéticos de sorção**

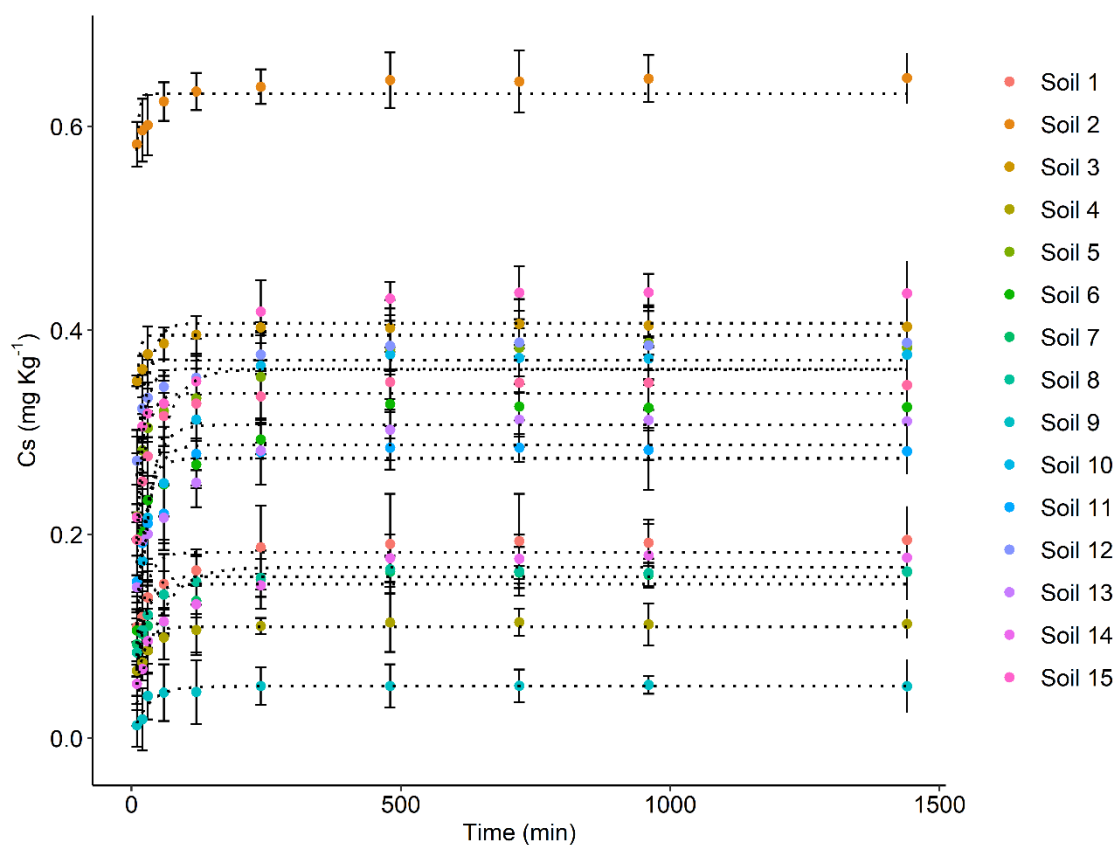
Neste estudo a cinética de sorção do sulfometuron-methyl foi descrita usando os modelos de pseudo-primeira ordem (*PPO*) (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (*PSO*) (HO; MCKAY, 1999) para estudar o mecanismo de sorção do sulfometuron-methyl. A análise da cinética de sorção é importante pois permite compreender a taxa de sorção, que é um índice que descreve a eficiência do adsorvente, bem como o mecanismo de adsorção envolvido (ALJEBOREE et al., 2017). Os parâmetros calculados para entender a cinética de sorção foram a capacidade de sorção ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), o tempo de equilíbrio ( $q_e$ ), e as constantes de velocidade ( $k_1$  e  $k_2$ ). Os modelos foram selecionados quanto a raiz do erro quadrático médio (RMSE) e pelo teste Akaike (AIC) (Tabela 3 e Tabela 4).

**Tabela 3.** Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para o sulfometuron-methyl nos 15 solos avaliados

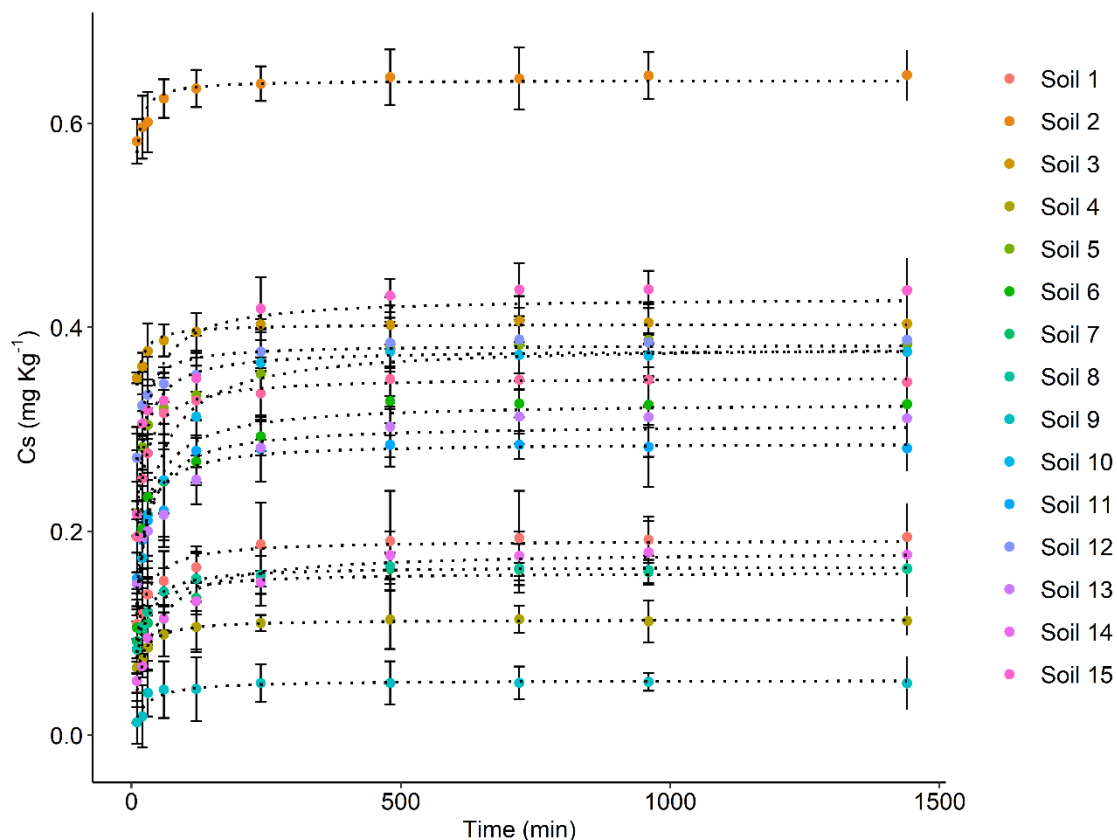
Solo	Parâmetros	Estimativa		Erro padrão		RMSE	
		PPO	PSO	PPO	PSO	PPO	PSO
LAd	<sup>a</sup> qe	0,18***	0,19***	0,004	0,004	0,004	0,003
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,06***	0,49***	0,007	0,068		
GX	<sup>a</sup> qe	0,63***	0,64***	0,004	0,003	0,004	0,002
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,24***	1,25***	0,021	0,132		
PV	<sup>a</sup> qe	0,39***	0,40***	0,003	0,002	0,003	0,001
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,20***	1,41***	0,016	0,125		
ESK	<sup>a</sup> qe	0,10***	0,11***	0,002	0,002	0,002	0,001
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,07***	1,01***	0,006	0,121		
LVA	<sup>a</sup> qe	0,36***	0,38***	0,006	0,005	0,005	0,004
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,08***	0,35***	0,007	0,038		
CX	<sup>a</sup> qe	0,31***	0,33***	0,006	0,005	0,005	0,003
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,04***	0,20***	0,004	0,02		
LVAd	<sup>a</sup> qe	0,15***	0,16***	0,004	0,003	0,003	0,002
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,06***	0,56***	0,008	0,08		
FTe	<sup>a</sup> qe	0,16***	0,17***	0,003	0,003	0,002	0,002
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,06***	0,58***	0,005	0,064		
RQ	<sup>a</sup> qe	0,05***	0,05***	0,002	0,003	0,002	0,002
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,03***	0,90**	0,006	0,263		
PVA	<sup>a</sup> qe	0,36***	0,38***	0,009	0,007	0,007	0,005
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,03***	0,11***	0,003	0,013		
LV	<sup>a</sup> qe	0,27***	0,29***	0,005	0,004	0,004	0,003
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,06***	0,35***	0,005	0,034		
PVAd	<sup>a</sup> qe	0,37***	0,38***	0,004	0,003	0,004	0,002
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,12***	0,63***	0,009	0,045		
LVd	<sup>a</sup> qe	0,17***	0,18***	0,004	0,004	0,003	0,002
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,02***	0,18***	0,002	0,02		
LVdf	<sup>a</sup> qe	0,41***	0,43***	0,009	0,006	0,007	0,004
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,06***	0,22***	0,007	0,023		
PVef	<sup>a</sup> qe	0,34***	0,35***	0,004	0,003	0,003	0,002
	<sup>b</sup> k <sub>1</sub> <sup>c</sup> k <sub>2</sub>	0,07***	0,36***	0,004	0,024		

<sup>a</sup> Concentração máxima adsorvida no equilíbrio; <sup>b</sup> Constante k<sub>1</sub> do modelo de pseudo-primeira ordem; <sup>c</sup> Constante k<sub>2</sub> do modelo de pseudo-segunda ordem. Significativo a p-valor < 0,1\*\*; < 0,01\*\*\*

A variação dos valores de RMSE encontrado foi menor, variando de 0,001 a 0,005, comparados com os valores de RMSE de 0,002 e 0,007 no modelo de pseudo-primeira ordem (Tabela 3). Os valores mais baixos de RMSE do modelo de *PSO* indica uma melhor aproximação dos parâmetros cinéticos de sorção aos dados experimentais do que o modelo de *PPO*. Para a maioria dos solos o modelo com melhor ajuste aos dados foi o *PSO* devido ao menor valor de RMSE (Tabela 3) e confirmado pelo teste AIC (Tabela 4). Consequentemente, os valores dos parâmetros  $q_e$ ,  $k_1$  e  $k_2$  experimentais e calculados para o modelo *PSO* são mais próximos comparado ao *PPO*, sugerindo o uso do modelo de pseudo-segunda ordem para interpretação do comportamento do sulfometuron-methyl nos solos avaliados.



**Figura 1.** Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) para o tempo de equilíbrio do sulfometuron-methyl nos 15 solos avaliados.



**Figura 2.** Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (PSO) para o tempo de equilíbrio do sulfometuron-methyl nos 15 solos avaliados.

A adequação ao modelo de pseudo-segunda ordem indica a predominância de uma adsorção química, envolvendo forças de valência e o compartilhamento de elétrons entre adsorvato e adsorvente comparado a adsorção física (FOO; HAMEED, 2012; REDDY et al., 2018). Apesar da maior estabilidade da adsorção química, é necessário um maior tempo para que elas ocorram. Modelos de adsorção *PPO* geralmente são ajustados a rápidos processos sorção entre as fases exponencial e de equilíbrio, comumente observado para eventos de adsorção física. A expressão do modelo PSO tem sido aplicada com sucesso à sorção de vários herbicidas como, 2,4-D, 2,4-DP, MCPA, 2,4,5-T, MCPP, paraquat e atrazine (HO, 2006; VINHAL et al., 2015; YUE et al., 2017; PANDIARAJAN, 2018; DE SOUZA et al., 2019).

Para os solos FTe e RQ, não foi possível fazer a escolha do melhor modelo cinético baseada apenas nos valores de RMSE, uma vez que estes solos apresentaram o mesmo valor de RMSE (0,002) para os dois modelos testados (Tabela 3). Portanto, o critério de informação de Akaike corrigido (AICc) foi utilizado para identificar a qualidade de ajuste de cada modelo (Tabela 4). Apenas para o solo RQ, o modelo *PPO* demonstrou melhor ajuste aos dados, com menor valor de AICc (-193). Esse fato sugere que para o solo RQ, o principal mecanismo de sorção seja uma sorção molecular não

dissociada no adsorvente, diferenciando dos demais solos estudados (MAYAKADUWA et al., 2016).

**Tabela 4.** Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) para seleção de modelos cinéticos não aninhados em função da verossimilhança e número de parâmetros estimados dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) nos 15 solos avaliados

Solo	Modelos	<sup>a</sup> AICc	Solo	Modelos	<sup>a</sup> AICc
LAd	PPO	-145,9	RQ	PPO*	-193,2
	PSO*	-166,4		PSO	-190,9
GX	PPO	-147,1	PVA	PPO	-109
	PSO*	-178,6		PSO*	-129,1
PV	PPO	-165,1	LV	PPO	-137
	PSO*	-201,3		PSO*	-162,4
ESK	PPO	-191,5	PVAd	PPO	-147,1
	PSO*	-208,9		PSO*	-183,5
LVA	PPO	-122,9	LVd	PPO	-116,8
	PSO*	-144		PSO*	-145,5
CX	PPO	-129,6	LVdf	PPO	-153,8
	PSO*	-147,5		PSO*	-177
LVAd	PPO	-150	PVef	PPO	-105,7
	PSO*	-173,8		PSO*	-134,1
FTe	PPO	-173			
	PSO*	-187,9			

\*Indica o melhor modelo segundo o teste Akaike.

A taxa de sorção foi rápida nos minutos iniciais na maioria dos solos estudados, apenas o solo RQ apresentou uma fase mais lenta inicialmente. Após o período de rápida adsorção inicial, o processo se tornou lento até atingir um constante (Figuras 1 e 2). Essa fase indicou que as velocidades de sorção e dessorção se tornaram iguais, permitindo o valor constante de herbicida disponíveis na solução. Esse comportamento entre as fases de rápida e lenta adsorção pode ser devido à alta intensidade durante a transferência inicial de massa da solução para o solo gerado pela maior diferença entre o gradiente de concentração entre os compartimentos do solo (MANDAL; SINGH, 2016). Com o tempo, os locais vazios nas partículas do solo foram saturados pelas moléculas de sulfometuron-methyl, provocando a repulsão das moléculas de herbicidas ainda disponíveis na solução do solo e a diminuição da taxa de adsorção (YUE et al., 2017; CÁCERES et al., 2010). Esse comportamento já foi observado em diversos trabalhos



que estudaram a adsorção de herbicidas em diferentes materiais adsorventes (ALJEBOREE et al., 2017; FOO; HAMEED, 2012; PANDIARAJAN, 2018).

O tempo de equilíbrio para os solos GX, Pv, ESK e RQ foi menor (78,5; 69,1; 90,0 e 89,9 minutos, respectivamente) que para os demais solos (Tabela 5). O sulfometuron-methyl é um herbicida ácido fraco (constante de dissociação ácida -  $pK_a = 5,2$ ) e prevalece na sua forma neutra em solos com pH abaixo do seu  $pK_a$  (AZCARATE et al., 2015). Portanto, nos solos GX e Pv, que apresentam valores de pH de 4,15 e 4,64, respectivamente, a forma neutra das moléculas do sulfometuron-methyl favoreceram a maior afinidade entre adsorvente e adsorbato. A maior afinidade do sulfometuron-methyl nos solos GX e Pv permitiu uma rápida sorção nos sítios de ligação dos solos, sejam eles oriundos do COT (18,58 e 11,44), CTC (13,71 e 16,78) ou argila (22,00 e 43,00).

**Tabela 5.** Tempo para o equilíbrio entre a concentração adsorvida e a remanescente na solução do solo para os 15 solos avaliados

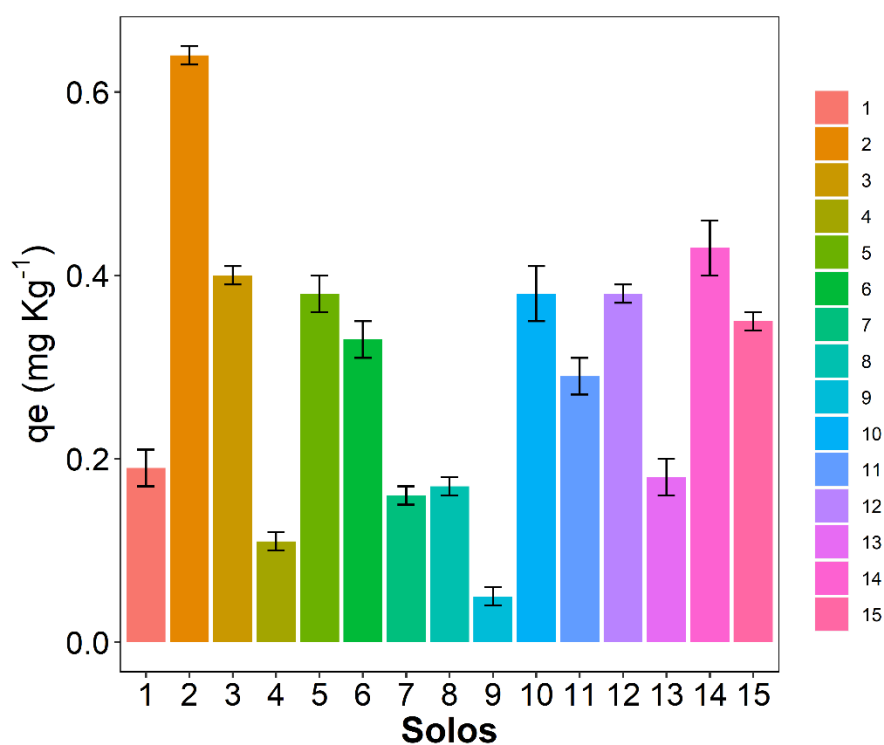
Solo	Tempo para equilíbrio (min)	Erro padrão
LAd	193,4 e	±11,4
GX	78,5 f	±4,6
Pv	69,1 f	±4,1
ESK	90,0 f	±5,3
LVA	278,2 d	±16,4
CX	484,8 b	±28,6
LVAd	167,4 e	±9,9
FTe	162,3 e	±9,6
RQ	89,9 f	±5,3
PVA	364,3 c	±21,5
LV	275,9 d	±16,3
PVAd	154,5 e	±9,1
LVd	524,7 a	±31,0
LVdf	488,4 b	±28,8
PVef	269,8 d	±15,9
<sup>a</sup> DMS	19,2	

<sup>a</sup>DMS: Diferença mínima significativa para o teste Tukey p-valor  $\geq 0,05$ .

Nos solos LAd, LVAd, FTe, PVAd, LVA, LV e PVef foi observado um tempo médio para alcançar o equilíbrio comparado aos solos estudados, variando de 154 a 278 minutos (Tabela 5). Os solos CX (484,8), PVA (364,3), LVd (524,7) e LVdf (488,4) apresentaram os maiores tempos para atingir o equilíbrio (Tabela 5). Os solos com

maior tempo para atingir a sorção máxima no equilíbrio apresentam valores de pH mais elevados do que o  $pK_a$  do sulfometuron-methyl. Nessa faixa de pH de solo, existe a prevalência de moléculas de sulfometuron-methyl em estado aniônico. No estado aniônico, as moléculas do herbicida são repelidas eletrostaticamente pelas cargas negativas disponíveis no solo, resultando no maior tempo para alcançar o equilíbrio.

O solo GX apresentou a maior sorção máxima no equilíbrio ( $0,64 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Figura 3), seguido pelos solos Pv, LVA, CX, PVA, LV, PVAd, LVdf e PVEf que também demonstraram alta sorção máxima no equilíbrio ( $0,29$  a  $0,43 \text{ mg kg}^{-1}$ ). As menores concentrações máximas sorvidas do sulfometuron-methyl foram observadas nos solos LAd, ESK, LVAd, FTe, RQ e LVd (de  $0,05$  a  $0,18 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Figura 3). Os solos com maiores concentrações adsorvidas do sulfometuron-methyl no equilíbrio apresentam os maiores teores de COT (entre  $8,71$  e  $20,85 \text{ g kg}^{-1}$ ) comparado aos solos com as menores concentrações sorvidas que apresentam teores de COT entre  $3,25$  e  $5,87 \text{ g kg}^{-1}$  (Tabela 2). O maior COT, geralmente, eleva a capacidade de sorção de herbicidas ácidos fracos por meio de interações hidrofóbicas e ligação de hidrogênio (FÖLDÉNYI et al., 2013). Silva et al. (2019) utilizando redes neurais artificiais para estimar a sorção dos herbicidas sulfometuron-methyl, hexazinone e diuron relataram que o COT é o atributo do solo mais importante para os modelos de estimativa de sorção destes herbicidas.

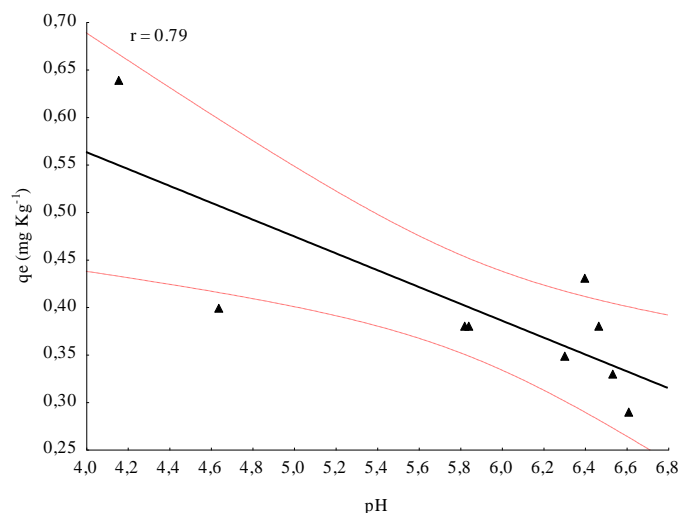


**Figura 3.** Concentração máxima adsorvida no equilíbrio para o sulfometuron-methyl nos 15 solos avaliados

### 3.2 Efeito do pH

Não foram observadas correlações significativas entre os atributos do solo e o tempo para alcançar o equilíbrio nos solos estudados. Não houve correlação significativa entre o pH e todos os solos estudados aqui (dados não mostrados). No entanto, para o grupo de solos com maior capacidade máxima de sorção (GX, Pv, LVA, CX, PVA, LV, PVAd, LVdf e PVef), a análise de Pearson revelou uma correlação negativa (0,79) entre o pH do solo e a quantidade sorvida no equilíbrio (Figura 4). Não foram observadas outras correlações nesse grupo de solos entre a concentração os atributos. O valor do pH é um importante atributo do solo pois influencia diretamente o estado de protonação e desprotonação de herbicidas ácidos fracos (FOO; HAMEED, 2012), tal como o sulfometuron-methyl. Nos solos com maior capacidade de adsorção do sulfometuron-methyl, seja devido ao maior COT ou ter de argila, o aumento no pH reduziu a  $q_e$  devido desprotonação do sulfometuron-methyl, gerando uma carga residual negativa na molécula que é repelida pelas cargas negativas dos solos.

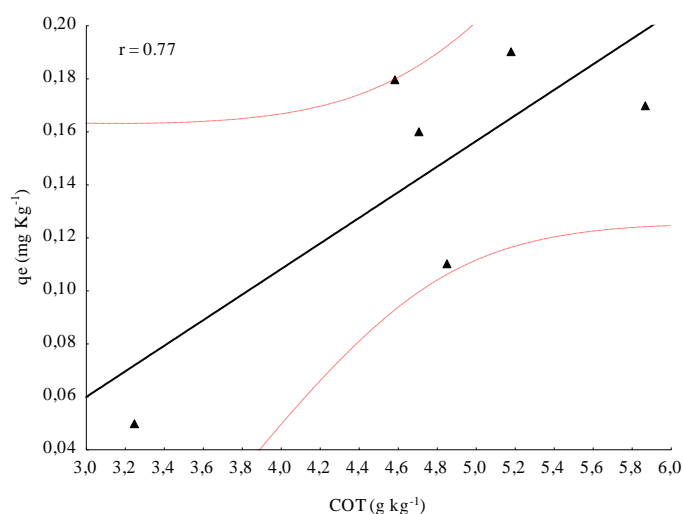
A redução de  $q_e$  devido ao aumento do pH em solos com alta capacidade de sorção do sulfometuron-methyl eleva a quantidade de herbicida disponível na solução, e em condições de alta pluviosidade ou em sistemas irrigados, a lixiviação do sulfometuron-methyl podem causar a contaminação de fontes subterrâneas de água. Além disso, um cuidado deve ser tomado quando o sulfometuron-methyl é aplicado em áreas submetidas a periódicas práticas de calagem de solo. A elevação do pH via calcário pode deslocar o equilíbrio entre as concentrações de sulfometuron-methyl sorvido e na fase aquosa do solo, aumentando o risco de lixiviação. O aumento no pH via aplicação de calcário já demonstrou forte influência sobre a capacidade máxima de adsorção de herbicidas de caráter básico (DOS SANTOS et al., 2019a) e não iônicos (DAS CHAGAS et al., 2020), indicando que a adsorção do sulfometuron-methyl também pode sofrer alteração devido a correção no pH dos solos.



**Figura 4.** Correlação linear de Pearson entre o atributo pH do solo e a capacidade de sorção máxima no equilíbrio ( $q_e$ ) para os solos de alta capacidade de sorção.

A análise de Pearson para os solos com baixa capacidade de sorção do sulfometuron-methyl (LAd, ESK, LVAd, FTe, RQ e LVd) demonstrou uma correlação linear positiva (0,77) entre COT e a  $q_e$  (Figura 5). Os solos com menores  $q_e$  apresentaram menores valores para COT e maiores teores de areia (Tabela 2). A correlação positiva entre COT e  $q_e$  nesse grupo de solos enfatiza a importância da matéria orgânica na adsorção do sulfometuron-methyl. Nesses solos, pequenos incrementos no COT podem gerar um grande aumento capacidade de sorção do sulfometuron-methyl, e práticas que elevem a quantidade de material orgânico, tal como aplicação de biochar ou fertilizante orgânico, podem ser eficazes para reduzir a mobilidade desse herbicida no ambiente.

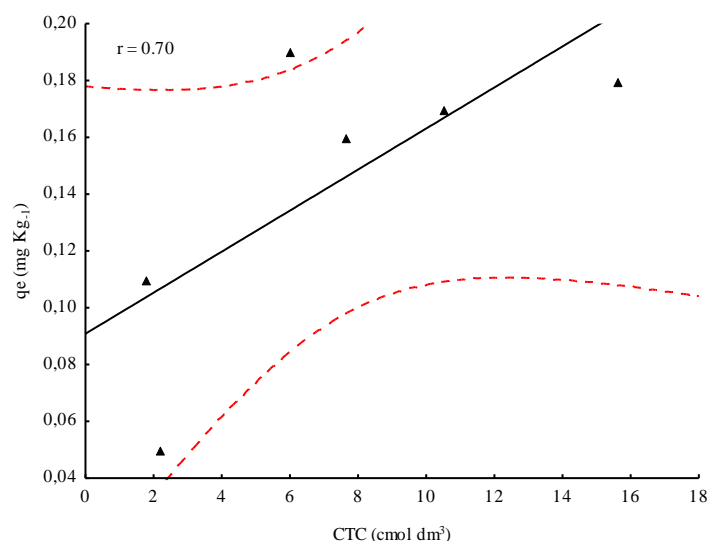
O aumento da capacidade de sorção do solo através da interação do sulfometuron-methyl e matéria orgânica do solo pode estar relacionado ao fato desse atributo do solo ser altamente complexo, permitindo interações não específicas (partição em volumosa hidrofóbica) e interações específicas (ligações entre grupos carboxílicos e fenólicos), elevando o capacidade do solo em sorver a molécula de sulfometuron-methyl (BERNS et al., 2009; CÁCERES et al., 2010; DUTTA et al., 2015; DOS SANTOS et al, 2019a). Outros estudos já reportaram o papel da matéria orgânica na sorção de vários pesticidas (DOS SANTOS et al., 2019b; YAVARI et al., 2019; GÁMIZ et al., 2019). A adsorção do pentaclorofenol (contaminante orgânico e de caráter, ácido fraco, pKa de 4,75) foi maior quando o teor de carbono orgânico foi mais alto (CHIEN et al., 2018). Na adsorção-dessorção de siduron foi observada relação significativa com concentração de carbono orgânico do solo (JIANG et al., 2018).



**Figura 5.** Correlação linear de Pearson entre o atributo carbono orgânico total (COT) a capacidade de sorção máxima no equilíbrio ( $q_e$ ) para os solos de baixa capacidade de sorção.

Os solos com baixa capacidade de sorção para o sulfometuron-methyl apresentaram correlação linear positiva (0,70) entre CTC e a  $q_e$  (Figura 6). Nesse grupo de solos, o valor de pH foi em média menores que o pKa do sulfometuron-methyl, conseqüentemente, um maior número de moléculas em estado neutro está presente na solução desses solos. Nesse cenário, a CTC pode contribuir para adsorção do sulfometuron-methyl via atração eletrostática. A CTC mensura a capacidade dos minerais orgânicos e argilosos de trocar os cátions da solução (ALSHAMERI et al., 2018). A razão pela qual a CTC pode aumentar a sorção do sulfometuron-methyl é explicada devido as possíveis interações entre as cargas negativas do solo e o grupo carbamoyl presente na molécula do herbicida (MOUNI et al., 2018; REDDY et al., 2018). Esse grupo pode assumir carga residual positiva em condições de pH inferiores ao pKa do sulfometuron-methyl (FAST et al., 2010), aumentando a atração entre as cargas negativas do solo e herbicida. Apesar da falta de correlação entre o  $t_e$  e os atributos do solo, seja realizada de forma geral ou específica para os possíveis grupos gerados (curto e longo tempo para equilíbrio), correlações significativas para o  $q_e$  e os atributos do solo foram identificados. Apenas quando grupos de solos foram separados (solos com alto ou baixo valor de  $q_e$ ), correlações significativas foram observadas com pH, COT e CTC. Esses resultados enfatizam como análises baseadas em grupos de

solos podem demonstrar interações não identificadas quando uma análise generalista é realizada entre atributos do solo e o comportamento de herbicidas.



**Figura 6.** Correlação linear de Pearson entre o atributo capacidade de troca catiônica (CTC) e a capacidade de adsorção máxima no equilíbrio ( $q_e$ ) para os solos de baixa capacidade de sorção.

#### 4 CONCLUSÕES

Entre os quinze solos investigados, o modelo de pseudo-segunda ordem foi capaz de descrever a cinética de sorção do sulfometuron-methyl para 14 solos nas condições experimentais utilizadas. Somente para o Neossolo Quartzarênico, o modelo de pseudo-primeira ordem descreveu adequadamente a cinética de sorção. O tempo máximo para atingir o equilíbrio foi 524,4 minutos e o mínimo 69,1 minutos.

As lentas taxas de sorção dos solos CX, PVA, LVd e LVdf e as baixas capacidades de sorção dos solos LAd, ESK, LVAd, FTe, RQ e LVd deste herbicida devem ser levados em consideração para compreender a biodisponibilidade dessas moléculas no solo e o potencial de lixiviação deste herbicida. Os atributos dos solos COT, pH e CTC afetam a cinética de sorção do sulfometuron-methyl em grupos específicos de solos. O tempo para atingir o equilíbrio não demonstrou nenhuma correlação com os atributos físico-químicos do solo. O aumento do pH do solo provoca maiores alterações na quantidade de herbicida adsorvido no equilíbrio em solos com alta capacidade de sorção. Para os solos com baixa capacidade de sorção, o aumento no COT eleva a capacidade de adsorção máxima do sulfometuron-methyl no equilíbrio. Solos com maior CTC e valores de pH abaixo do pKa do sulfometuron-methyl apresentam maior capacidade de sorção do herbicida no equilíbrio.

**REFERÊNCIAS**

ALJEBOREE, A.M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian journal of chemistry**, v. 10, p. S3381-S3393, 2017.

ALSHAMERI, A. et al. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: characterization, kinetics and adsorption isotherms. **Applied Clay Science**, v. 159, p. 83-93, 2018.

AZCARATE, M. P.; MONTOYA, J. C.; KOSKINEN, W. C. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 4, p. 229-237, 2015.

BERNS, A. E. et al. Interactions between 2-aminobenzothiazole and natural organic matter as evidenced by CPMAS nitrogen-15 NMR spectroscopy. **Vadose Zone Journal**, v. 8, n. 3, p. 670-676, 2009.

CÁCERES, L. et al. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. **Journal of hazardous materials**, v. 179, n. 1-3, p. 795-803, 2010.

CÁCERES-JENSEN, L. et al. Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils. **Journal of hazardous materials**, v. 261, p. 602-613, 2013.

CHIEN, S. C ; CHEN, S; LI, C. Effect of soil pH and organic matter on the adsorption and desorption of pentachlorophenol. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 6, p. 5269-5279, 2018.

CRUSCIOL, C. A. C. et al. Response of Application of Growth Inhibitors on Sugarcane Productivity and Sucrose Accumulation in the Middle of Cropping Season in Brazil. **Sugar tech**, v. 19, n. 2, p. 155-164, 2017.

DAS CHAGAS, P. S. F. et al. Increases in pH, Ca<sup>2+</sup>, and Mg<sup>2+</sup> alter the retention of diuron in different soils. **CATENA**, v. 188, p. 104440, 2020.

DE SOUZA, F. M; DOS SANTOS, O. A. A; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of herbicide 2, 4-D from aqueous solution using organo-modified bentonite clay. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 18, p. 18329-18342, 2019.

DOS REIS, F. C. et al. Leaching of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl applied alone and in mixture in soils with contrasting textures. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.

DOS SANTOS, L. O. G. et al. Effect of liming on hexazinone sorption and desorption behavior in various soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 65, n. 9, p. 1183-1195, 2019a.

DOS SANTOS, L. O. G. et al. Multivariate analysis and multiple linear regression as a tool to estimate the behavior of hexazinone in Brazilian soils. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 11, p. 671, 2019b.

DUSEK, J. et al. Transport of bromide and pesticides through an undisturbed soil column: a modeling study with global optimization analysis. **Journal of contaminant hydrology**, v. 175, p. 1-16, 2015.

DUTTA, A. et al. Effect of organic carbon chemistry on sorption of atrazine and metsulfuron-methyl as determined by <sup>13</sup>C-NMR and IR spectroscopy. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, n. 10, p. 620-631, 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Solos brasileiros**: Os solos do Brasil. 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/tema-solos-brasileiros/solos-do-brasil>. Acesso em: 06 mar. 2020.

FAST, B. J. et al. Picloram and aminopyralid sorption to soil and clay minerals. **Weed science**, v. 58, n. 4, p. 484-489, 2010.

FÖLDÉNYI, R. et al. Study of sorption of two sulfonylurea type of herbicides and their additives on soils and soil components. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 48, n. 9, p. 758-766, 2013.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. **Bioresource technology**, v. 104, p. 679-686, 2012.

GÁMIZ, B. et al. Changes in sorption and bioavailability of herbicides in soil amended with fresh and aged biochar. **Geoderma**, v. 337, p. 341-349, 2019.

HERTFORDSHIRE, Uo. **PPDB: Pesticide Properties DataBase**. 2019. Disponível em: < <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1149.htm> >. Acesso em 24 abr. 2019.

HO, Y. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.

HO, Y; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HURVICH, C. M.; TSAI, C. Regression and time series model selection in small samples. **Biometrika**, v. 76, n. 2, p. 297-307, 1989.

JIANG, R; WANG, M; CHEN, W. Characterization of adsorption and desorption of lawn herbicide siduron in heavy metal contaminated soils. **Chemosphere**, v. 204, p. 483-491, 2018.

KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption of ionisable pesticides in soils. In: **Reviews of environmental contamination and toxicology**. Springer, New York, NY, 2006.v. 188, p. 149-217.

LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.



LONG, F. et al. Adsorption kinetics of pesticide in soil assessed by optofluidics-based biosensing platform. **Chemosphere**, v. 120, p. 615-620, 2015.

MANDAL, A; SINGH, N. Kinetic and isotherm error optimization studies for adsorption of atrazine and imidacloprid on bark of Eucalyptus tereticornis L. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 51, n. 3, p. 192-203, 2016.

MAYAKADUWA, S. S. et al. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. **Chemosphere**, v. 144, p. 2516-2521, 2016.

MENDES, K. F. et al. Leaching of a mixture of hexazinone, sulfometuron-methyl, and diuron applied to soils of contrasting textures. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 8, p. 268, 2016.

MOUNI, L. et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 38-45, 2018.

NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH (NIH). **Sulfometuron-methyl**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfometuron-methyl>. Acesso em: 02 mar. 2020.

OGASAWARA, H. Bias correction of the Akaike information criterion in factor analysis. **Journal of Multivariate Analysis**, v. 149, p. 144-159, 2016.

PANDIARAJAN, A. et al. OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. **Bioresource technology**, v. 261, p. 329-341, 2018.

QUEIROZ, S. C. N. et al. Comportamento do herbicida hexazinone em área de recarga do aquífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 378-381, 2009.

REDDY, Y. S. et al. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of acid blue 9 and Safranin O from aqueous solutions by MgO decked FLG coated Fuller's earth. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 123, p. 43-51, 2018.

SHANG, C; TIESSEN, H. Organic matter lability in a tropical oxisol: evidence from shifting cultivation, chemical oxidation, particle size, density, and magnetic fractionations. **Soil Science**, v. 162, n.11, p. 795-807, 1997.

SILVA, C.S. et al. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. **Embrapa Informação Tecnológica**. 2. ed. Brasília, DF, p. 627, 2009.

SILVA, T. S. et al. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. **Chemosphere**, v. 236, p. 124333, 2019.

TOLEDO, R. E. B de. **Manejo de plantas daninhas em áreas florestais e plantações de eucalipto**. Disponível em: < [https://www.researchgate.net/publication/293798413\\_Manejo\\_de\\_Plantas\\_Daninhas\\_em\\_Areas\\_Florestais\\_e\\_Plantacoes\\_de\\_Eucalipto](https://www.researchgate.net/publication/293798413_Manejo_de_Plantas_Daninhas_em_Areas_Florestais_e_Plantacoes_de_Eucalipto) >. Acesso em: 02.fev, 2020.

VINHAL, J. O. et al. Modeling, kinetic, and equilibrium characterization of paraquat adsorption onto polyurethane foam using the ion-pairing technique. **Journal of environmental management**, v. 156, p. 200-208, 2015.

YAVARI, S. et al. Degradation of imazapic and imazapyr herbicides in the presence of optimized oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars in soil. **Journal of hazardous materials**, v. 366, p. 636-642, 2019.

YUE, L. et al. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 180-189, 2017.

ZHAO, L. et al. Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals. **Chemosphere**, v. 114, p. 51-58, 2014.

## CAPÍTULO II

### ENTENDENDO O COMPORTAMENTO DO SULFOMETURON-METHYL EM SOLOS ATRAVÉS DA ANÁLISE MULTIVARIADA

#### RESUMO

O solo é o principal receptor dos herbicidas e o destino ambiental final depende das interações entre o solo e a molécula do pesticida. Identificar grupos de solos com baixo e alto risco potencial de lixiviação pode auxiliar no uso eficiente de herbicidas. Nesta pesquisa foi avaliada a viabilidade em agrupar solos com padrão semelhante para sorção e dessorção do sulfometuron-methyl através de análises multivariadas. A retenção do herbicida foi estimada pela constante de sorção ( $K_{fs}$ ) e dessorção ( $K_{fd}$ ) obtidas por isotermas de Freundlich. Quinze solos foram agrupados em cinco grupos, considerando os seguintes atributos do solo: pH, COT, CTC, m, V e argila. O grupo LTOC-LCEC continha baixo carbono orgânico total e capacidade de troca catiônica, o HpH, alto pH, o LpH-HTOC baixo pH e alto carbono orgânico total, o HpH-HCEC, alto pH e capacidade de troca catiônica, e o LTOC-Lclay, baixo carbono orgânico total e argila. A ordem decrescente de sorção do sulfometuron-methyl nos grupos foi LpH-HTOC ( $3,6 \pm 0,6$ ) > HpH ( $2,7 \pm 0,1$ ) > LTOC-LCEC ( $2,2 \pm 0,2$ ) > LTOC-Lclay ( $1,8 \pm 0,3$ ) > HpH-HCEC ( $1,3 \pm 0,3$ ). A ordem crescente de dessorção do sulfometuron-methyl nos grupos de solos foi LpH-HTOC ( $7,0 \pm 1,0$ ) < LTOC-Lclay ( $4,4 \pm 0,4$ ) < HpH-HCEC ( $3,4 \pm 1,8$ ) < HpH ( $0,9 \pm 0,4$ ) < LTOC-LCEC ( $0,5 \pm 0,2$ ). O grupo de solos com menor risco de contaminação dos recursos hídricos possuem baixo pH e alto teor de TOC. A análise multivariada mostrou-se ferramenta eficiente para estudos sobre o comportamento do sulfometuron-methyl no solo.

**Palavras Chave:** Análise cluster. Análise de componentes principais. Impacto ambiental.

## UNDERSTANDING THE BEHAVIOR OF SULFOMETURON-METHYL IN SOILS THROUGH MULTIVARIATE ANALYSIS

### ABSTRACT

The soil is the main receptor for herbicides and the final environmental fate depends on the interactions between the soil and the pesticide molecule. Identifying groups of soils with low and high potential risk of leaching can assist in the efficient use of herbicides. In this research, the feasibility of grouping soils with a similar pattern for sorption and desorption of sulfometuron-methyl was evaluated through multivariate analyzes. The herbicide retention was estimated by the sorption constant ( $K_f$ ) and desorption ( $K_d$ ) obtained by Freundlich isotherms. Fifteen soils were grouped into five groups, considering the following soil attributes: pH, COT, CTC, m, V and clay. The LTOC-LCEC group contained low total organic carbon and cation exchange capacity, HpH, high pH, LpH-HTOC low pH and high total organic carbon, HpH-HCEC, high pH and cation exchange capacity, and LTOC -Lclay, low total organic carbon and clay. The decreasing order of sorption of sulfometuron-methyl in the groups was LpH-HTOC ( $3.6 \pm 0.6$ ) > HpH ( $2.7 \pm 0.1$ ) > LTOC-LCEC ( $2.2 \pm 0.2$ ) > LTOC -Lclay ( $1.8 \pm 0.3$ ) > HpH-HCEC ( $1.3 \pm 0.3$ ). The increasing order of desorption of sulfometuron-methyl in the soil groups was LpH-HTOC ( $7.0 \pm 1.0$ ) < LTOC-Lclay ( $4.4 \pm 0.4$ ) < HpH-HCEC ( $3.4 \pm 1, 8$ ) < HpH ( $0.9 \pm 0.4$ ) < LTOC-LCEC ( $0.5 \pm 0.2$ ). The group of soils with the lowest risk of contamination of water resources have low pH and high TOC content. Multivariate analysis should be applied to studies on the behavior of herbicides in the soil to better interpret the attributes that affect the mobility of herbicides.

**Keywords:** Cluster analysis. Principal component analysis. Environmental impact.

## 1 INTRODUÇÃO

A aplicação de herbicidas na agricultura moderna tem otimizado o controle de plantas daninhas devido ao baixo custo e alta eficiência (SINGH; SINGH, 2016). No entanto, o uso frequente, e muitas vezes indiscriminado, sem adoção de outros métodos de controle tem aumentado as preocupações sobre o efeito desses pesticidas na qualidade ambiental e na saúde humana. A aplicação destes produtos pode ser diretamente sobre a planta daninha alvo (pós-emergência) ou sobre o solo (pré-emergência), porém, inevitavelmente o receptor final dessas moléculas é o solo (GUZZELLA et al., 2006).

O sulfometuron-methyl é um herbicida utilizado no Brasil em mistura com diuron e hexazinone para o controle em pré-emergência das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. Além disso, esse herbicida é utilizado como maturador na cultura da cana-de-açúcar em aplicações isoladas (GOMIDE et al., 2008). O sulfometuron-methyl pertence ao grupo químico da sulfonilureias e atua inibindo a enzima acetolactato sintase (ALS), provocando a inibição da divisão celular e a síntese de aminoácidos. Apresenta solubilidade moderada em água ( $244 \text{ mg L}^{-1}$ ) e constante de dissociação (pKa) de 5,2 (HERTFORDSHIRE, 2019).

O potencial de contaminação de recursos hídricos pode ser avaliado pelo estudo dos processos que afetam a disponibilidade do herbicida na fase aquosa do solo (PASSOS et al., 2019; SILVA et al., 2019; FARIA et al., 2018). Esses processos são conhecidos como sorção e dessorção e são governados por interações químicas e físicas entre adsorvente e adsorbato. Diversas interações podem ocorrer isolada ou simultaneamente, tais como forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, ligações iônicas, ligações hidrofóbicas, complexos de transferência de carga, interações eletrostáticas e ligações covalentes (DAS CHAGAS et al., 2019). Essas interações entre o solo e herbicidas são dinâmicas e dependem das características físicas e químicas tanto do adsorvente quanto adsorbato.

Um caminho para estimar a capacidade de sorção e dessorção de solos para um dado herbicida é a aplicação de isothermas matemáticas (NARAYANAN et al., 2017). Dentre os modelos comumente usados em diversos estudos, a isoterma de Freundlich é capaz de fornecer os coeficientes de sorção ( $K_f$ ) e dessorção ( $K_{fd}$ ) que indicam indiretamente a mobilidade de herbicidas no solo.

Para o sulfometuron-methyl, estudos sobre a capacidade de sorção e dessorção de diferentes solos é crucial uma vez que esse herbicida já foi detectado em rios e

riachos próximas a áreas agrícolas nos Estados Unidos (BATTAGLIN et al., 2001; MICHAEL; NEARY, 1993). Muitos estudos já relataram como os atributos do físico-químicos dos solos podem afetar a sorção e dessorção de herbicidas (SARKAR et al., 2020; YAVARI et al., 2020). No entanto, pesquisas mais recentes demonstram que a análise uni-variada de cada atributo do solo sobre os processos de adsorção permite apenas um entendimento limitado sobre o comportamento de herbicidas no solo. Uma alternativa para contornar essa limitação é a aplicação de técnicas estatísticas multivariadas apropriadas. Alguns estudos já reportaram que a análise multivariada permitiu uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na sorção e dessorção de herbicidas, tais como hexazinone (DOS SANTOS et al., 2019a), diuron (DAS CHAGAS et al., 2019), rimsulfuron (GROS et al., 2017) e nicosulfuron (AZCARATE et al., 2018). Uma vez bem empregada, análises estatísticas multivariadas podem permitir a classificação de solos com baixo, médio e alto potencial para lixiviação de um herbicida (SILVA et al., 2019). Nós levantamos a hipótese que solos podem ser agrupados baseados na similaridade de seus atributos físico-químicos e esses grupos apresentam padrão similar para a sorção e dessorção do sulfometuron-methyl. Para testar nossa hipótese, nós definimos três objetivos: i) Identificar os atributos físico-químicos que contribuem para maior variância entre os solos através da análise de componentes principais (ACP); ii) Agrupar os solos quanto seus os atributos físico-químicos; iii) Avaliar a capacidade de sorção e dessorção entre os grupos de solos criados.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

Os experimentos de sorção e dessorção foram realizados no Laboratório de Plantas Daninhas no Centro de Pesquisa em Ciências Vegetais do Semi-Árido (CPVSA) da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. As análises de sorção e dessorção foram realizados pela técnica de cromatografia líquida de ultra eficiência (*Ultra High Performance Liquid Chromatography-UHPLC*).

### **2.1 Coleta e caracterização dos solos**

As amostragens dos solos foram realizadas em sete estados brasileiros, as cidades, o tipo de solo e as coordenadas geográficas encontram-se na Tabela 1. As amostras de solo foram oriundas de locais próximos a áreas com cultivo de cana-de-

açúcar, sem histórico de uso de herbicidas. A coleta foi feita na camada de 0-0,20 m e no laboratório foram secas ao ar por 48h, destorroados e peneiradas em malha de 2 mm, obtendo a terra fina seca ao ar (TFSA), utilizada no experimento. Nesses locais optou-se por solos representativos, onde o plantio de cana-de-açúcar é predominante.

No total foram quinze solos, denominados de *S1* a *S15*, cuja classificação é, respectivamente, *S1* - Latossolo Amarelo Distrófico (LAd), *S2* - Gleissolo Háptico (GX), *S3* - Argissolo Vermelho (PV), *S4* - Espodossolo Ferri-humilúvico (ESK), *S5* - Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), *S6* - Cambissolo Háptico (CX), *S7* - Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd), *S8* - Plintosolo Argilúvico Eutrófico Típico (FTe), *S9* - Neossolo Quartzarênico (RQ), *S10* - Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), *S11* - Latossolo Vermelho (LV), *S12* - Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico (PVAd), *S13* - Latossolo Vermelho Distrófico (LVd), *S14* - Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf) e *S15* - Argissolo Vermelho Eutroférico (PVef).

**Tabela 1.** Locais de coleta dos solos estudados

Estado	Cidade	Solo	Coordenadas
Rio Grande do Norte	Tibau	LAd	4° 38' 00" S e 37° 15' 00" O
	Mossoró	LVAd	5° 3' 37,7" S e 37° 24' 14,4" O
	Mossoró	FTe	5° 3' 58,5" S e 37° 24' 3,2" O
	Pedro Velho	RQ	6° 25' 48" S e 35° 13' 28" O
Ceará	Quixeré	CX	5° 4' 44" S e 37° 48' 3" O
Alagoas	Maceió	GX	9° 30' 25" S e 35° 39' 25" O
	Maceió	LVA	9° 39' 21" S e 35° 44' 38" O
Pernambuco	Carpina	PV	7° 50' 35" S e 35° 16' 21" O
	Carpina	ESK	7° 48' 18" S e 35° 17' 38" O
São Paulo	Taguaritinga	PVA	21° 24' 36" S e 48° 30' 36" O
	Paulínia	PVAd	22° 54' 36" S e 47° 48' 12" O
Minas Gerais	Santa Vitória	LV	18° 51' 00" S e 50° 7' 12" O
Paraná	Maringá	LVd	23° 21' 07" S e 52° 04' 09" O
	Sarandi	LVdf	23° 24' 21" S e 51° 49' 55" O
	Paranavaí	PVed	23° 06' 22" S e 52° 30' 25" O

Os solos foram caracterizados química e fisicamente (Tabela 2) de acordo com a metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa à Agricultura - EMBRAPA (SILVA, 2009).

**Tabela 2.** Atributos químicos e físicos das amostras dos 15 solos brasileiros

Solos*	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	COT (g/kg)	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H+Al	CTC	V	m	Areia	Silte	Argila
			(mg dm <sup>-3</sup> )			----- (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) -----						%		
LAd	4,85	5,18	0,51	58,96	0,98	0,19	0,20	4,29	5,98	28,00	11,00	67,70	0,60	31,70
GX	4,15	18,58	35,63	180,66	2,89	0,70	0,30	9,08	13,71	34,00	6,00	50,00	28,00	22,00
Pv	4,64	11,44	0,71	34,03	1,52	2,82	0,50	11,88	16,78	30,00	9,00	49,00	8,00	43,00
ESK	5,86	4,85	4,73	108,13	1,89	1,76	0,00	4,79	1,76	46,70	0,00	72,00	14,00	14,00
LVA	5,84	9,46	0,91	108,13	1,37	1,77	0,00	5,45	1,77	40,61	0,00	63,00	11,00	23,00
CX	6,53	8,71	2,29	97,04	5,43	2,94	0,00	4,95	2,94	64,51	0,00	48,00	14,00	37,00
LVAd	4,58	4,71	0,25	28,00	0,86	0,85	3,30	5,45	7,60	28,00	60,00	77,60	2,40	20,00
FTe	5,08	5,87	1,70	64,16	3,50	0,64	0,50	5,78	10,47	45,00	10,00	86,70	4,30	9,00
RQ	5,55	3,25	2,62	108,13	1,44	1,29	0,90	3,96	2,19	45,59	21,34	93,00	5,00	2,00
PVA	6,46	9,44	4,14	90,39	3,51	1,56	0,00	6,27	1,56	47,53	0,00	77,50	4,50	18,00
LV	6,61	10,75	2,97	92,61	2,01	1,33	0,00	5,28	1,33	41,94	0,00	81,00	4,00	15,00
PVAd	5,82	20,85	7,36	114,78	3,17	0,89	0,30	8,91	10,19	35,06	5,87	36,50	11,30	52,20
LVd	5,30	4,58	0,08	230,69	6,89	2,77	0,08	5,35	15,60	65,72	0,76	8,30	8,50	83,20
LVdf	6,40	8,71	2,38	483,60	12,86	2,58	0,00	3,58	16,68	82,34	0,00	15,50	11,10	73,40
PVef	6,30	18,34	16,62	105,30	4,15	1,20	0,00	2,50	8,12	69,16	0,00	12,40	2,60	85,00

\* Latossolo Amarelo Distrófico (LAd), Gleissolo Háptico (GX), Argissolo Vermelho (PV), Espodosolo Ferri-humilúvico (ESK), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Cambissolo Háptico (CX), Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd), Plintossolo Argilúvico Eutrófico Típico (FTe), Neossolo Quartzarênico (RQ), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Latossolo Vermelho (LV), Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico (PVAd), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd), Latossolo Vermelho Distroférrico (LVdf) e Argissolo Vermelho Eutroférrico (PVef). Carbono orgânico total (COT), acidez potencial (H+Al), capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por bases (V), saturação por alumínio (m).

A caracterização mineralógica foi realizada na fração argila, pela dispersão química com hexametáfosfato de sódio 0,025 mol L<sup>-1</sup> e mecânica com agitador tipo “Wagner” por 16 h, de acordo com TEIXEIRA et al. (2017). A identificação dos minerais foi realizada por difratometria de raios X (DRX) no Centro Integrado de Inovação Tecnológica do Semi-Árido (CITED) – UFERSA (Tabela 3). Foi utilizado difratômetro SHIMADZU modelo XRD - 6000, empregando-se emissão  $\text{CuK}\alpha 1$  do cobre. O potencial da fonte foi de 40 kV e a corrente de 30 mA. Foi aplicada uma velocidade de varredura com um passo de 0,02° a cada segundo. A faixa de varredura ( $2\theta$ ) foi de 5 a 65°. A identificação dos picos dos minerais foi realizada com o auxílio do programa Raio X v. 1.0.0.37 e as fases identificadas de acordo com Chen (1977).



**Tabela 3.** Composição mineralógica dos quinze solos estudados

Classes de Solos		Mineral
LAd	Latossolo Amarelo Distrófico	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
GX	Gleissolo Háptico	Ct; Il-Mt
Pv	Argissolo Vermelho	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
ESK	Espodossolo Ferri-humilúvico	Ct; Il; Mt; Gt; Hm
LVA	Latossolo Vermelho-Amarelo	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
CX	Cambissolo Háptico	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
LVAAd	Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
FTe	Plintossolo Argilúvico Eutrófico Típico	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
RQ	Neossolo Quartzarênico	Ct; Il-Mi; Qz
PVA	Argissolo Vermelho-Amarelo	Ct; Gb; Gt; Hm
LV	Latossolo Vermelho	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
PVAAd	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico	Ct; Gb; Gt; Hm
LVd	Latossolo Vermelho Distrófico	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
LVdf	Latossolo Vermelho Distroférico	Ct; Il-Mt; Gt; Hm
PVef	Argissolo Vermelho Eutroférico	Ct; Gb; Gt; Hm

Ct: Caulinita, Il: Ilita, Gt: Goethita, Hm: Hematita, Mt: Montmorilonita, Qz: Quartzo, Gb: Gibbsita, Mi: Mica.

## 2.2 Produtos químicos

Os reagentes utilizados nos ensaios possuíam grau analítico ou HPLC. Foi adquirido o padrão do sulfometuron-methyl com pureza de 99,6 % na empresa Sigma-Aldrich. A solução estoque do sulfometuron-methyl foi preparada na concentração de 1.000 mg L<sup>-1</sup> em acetonitrila. Todas as soluções usadas nos testes foram em solução aquosa de 10 mmol L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> preparadas a partir da solução estoque.

## 2.3 Determinação do tempo de equilíbrio para sorção

O tempo de equilíbrio de sorção e dessorção do sulfometuron-methyl nos solos foi pelo método de "equilíbrio de batelada" (OECD, 2000). Foi preparada uma solução aquosa de sulfometuron-methyl a 1,0 mg L<sup>-1</sup> (em CaCl<sub>2</sub> 10 mM) e foi aplicada uma alíquota de 16,0 mL dessa solução em tubos Falcon de 50 ml contendo 4 g de solo seco ao ar. Os tubos foram agitados verticalmente em diferentes intervalos de tempo (0; 10; 20; 30; 60; 120; 240; 480; 720; 960 e 1440 minutos) à 25 ± 2 °C. Após a agitação as amostras foram centrifugadas a 2640 g durante sete minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana PVDF de 0,22 µm para "vials" de 1,5 mL. Posteriormente, as amostras contidas nos "vials" foram submetidas à análise por

cromatografia líquida de ultra eficiência (UHPLC) para quantificar a concentração de sulfometuron-methyl.

#### 2.4 Determinação do coeficiente de sorção

A sorção do sulfometuron-methyl foi realizada utilizando soluções de trabalho preparadas a partir da solução estoque em triplicata. As concentrações das soluções de trabalho foram de 0,10; 0,20; 0,40; 0,80; 1,00 e 1,50, mg L<sup>-1</sup> do sulfometuron-methyl em solução de CaCl<sub>2</sub> 10 mM. Essas concentrações foram definidas baseadas na dose comercial recomendada de 0,22 mg L<sup>-1</sup>. Uma alíquota de 16 mL foi adicionada em cada tubo Falcon contendo 4,00 g de solo. Em seguida, os tubos foram agitados verticalmente à temperatura de 25 °C ± 2 °C durante o período definido pelo ensaio de tempo de equilíbrio. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.640 g durante sete minutos. O sobrenadante foi retirado filtrado em membrana de PVDF de 0,22 µm para “vials” de 1,5 mL. Posteriormente, a amostra contida nos “vials” foi analisada por cromatografia para quantificar a concentração do sulfometuron-methyl.

As concentrações do sulfometuron-methyl nos solos (C<sub>s</sub>), em mg kg<sup>-1</sup>, foram calculadas por diferença entre a concentração na solução-padrão inicialmente adicionada ao solo e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C<sub>e</sub>). A partir dos valores de C<sub>e</sub> e de C<sub>s</sub>, ajustou-se a equação de Freundlich ( $C_s = K_f C_e^{1/n}$ ), obtendo-se os coeficientes de sorção, em que K<sub>f</sub> e 1/n são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente.

#### 2.5 Determinação do coeficiente de dessorção

A dessorção foi determinada removendo todo o sobrenadante nos tubos com as amostras de solo usadas no ensaio de sorção. Após a retirada de todo sobrenadante, uma alíquota de 16,0 mL de solução de 10 mmol L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, isenta de herbicida foi adicionado aos tubos. Os tubos foram fechados, agitados em agitador vortex por 10 segundos e depois agitados verticalmente durante o período definido pelo ensaio de tempo de equilíbrio à temperatura de 25 ± 2 °C. Posteriormente, o sobrenadante foi recolhido e filtrado com membrana de PVDF de 0,22 µm diretamente em “vials” de 1,5 mL. Após esse processo, a amostra contida nos “vials” foi analisada por cromatografia para quantificar a concentração do sulfometuron-methyl.

A determinação da quantidade do herbicida que permaneceu sorvida ao solo ( $C_s$ ), em  $\text{mg kg}^{-1}$ , após a dessorção foi realizada a partir da diferença entre a concentração do herbicida no solo antes das etapas de dessorção e a concentração na solução de equilíbrio analisada. Os valores de  $C_s$  e  $C_e$  obtidos no ensaio de dessorção foram ajustados pela equação de Freundlich ( $C_s = K_f C_e^{1/n}$ ).

## 2.6 Método Analítico

A quantificação do sulfometuron-methyl foi realizada utilizando o sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência (UHPLC) em um detector DAD (Shimadzu Nexera X2 SPD-M30A) e coluna C18 de aço inox (Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 75 mm x 2 mm d. i. e 1.6  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula). As condições cromatográficas utilizadas foram uma fase móvel constituída por água (acidificada a 0,1% com HCOOH) e acetonitrila, na proporção de 3:7 (v/v). O volume de injeção foi de 3  $\mu\text{L}$ , com um fluxo de 0,3  $\text{mL min}^{-1}$  e comprimento de onda de detecção de 245 nm.

## 2.7 Análise estatística

Os resultados das análises química e físicas dos quinze solos foram submetidos à análise de correlação de Pearson, análise de componentes principais (ACP), análise de *cluster* (AC) e análise discriminante (AD). Houve uma padronização prévia com média = 0 e variância = 1 para evitar interferência das unidades de medidas nos atributos do solo na análise de *cluster*. Através da correlação de Pearson ( $p \leq 0,05$ ) foram determinados quais variáveis seriam utilizadas na ACP, AC e AD, preferindo-se as variáveis com maior correlação e que geralmente afetam a sorção e dessorção do sulfometuron-methyl. A análise cluster foi realizada adotando a distância euclidiana e o método Ward para ligar os casos entre si. A distância de corte na AC foi definida como 5,8, sendo esse valor obtido por meio do método proposto por Mahalanobis (1930). Apenas cargas fatoriais com valores superiores a 0,65 foram consideradas significativas. Os dados foram trabalhados no Statistica (Versão 7.0) e os gráficos foram elaborados usando o Origin ® Versão 8.0.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise de componentes principais, cluster e discriminante

O coeficiente de correlação de Pearson mostrou quais atributos do solo correlacionam entre si (Tabela 4). Os atributos do solo como pH, CTC, V, m, COT e argila apresentaram alta correlação significativa com pelo menos um dos seguintes atributos:  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , C lábil, H + Al,  $Al^{+3}$ , Areia + Silte e P (Tabela 4). A existência de variáveis altamente correlacionadas exige que algumas sejam selecionadas em detrimento a outras variáveis. Esse procedimento elimina o problema de multicoleniaridade em análises multivariadas, tal como a ACP (DAS CHAGAS et al., 2019). Os atributos selecionados para integrar a ACP foram o pH, CTC, V, m, COT e argila. A escolha dessas variáveis foi baseada nas suas relações mais estreitas com a sorção e dessorção de herbicidas, como reportado em outros trabalhos envolvendo o solo e processos adsorptivos (KAUR et al., 2018; YUE et al., 2017; OUFQIR et al., 2017; SILVA et al., 2019; BORDÓN et al., 2017; DUTTA et al., 2015; OUFQIR et al., 2017; MENDES et al., 2016). Apesar de estudos não terem identificado a participação da saturação por alumínio (m) na sorção e dessorção de herbicidas, essa variável acumulou alta variabilidade entre os solos estudados aqui, e portanto, não foi descartada da ACP.

A ACP gerou três componentes principais (CP1, CP2 e CP3) baseados nos atributos pH, CTC, V, m, COT e argila (Tabela 5). Os três componentes principal explicaram 79,09 % da variabilidade total entre os 15 solos (Tabela 5). No CP1 a argila foi o atributo com maior representatividade (0,92), seguido pela V (0,71) e CTC (0,55) (Tabela 5). No CP2, os atributos com mais importância foram a COT (0,80), e no CP3, o pH (0,91) e m (0,74) foram as variáveis mais importantes para compor a variância no eixo (Tabela 5).

Apesar dos atributos selecionados não conseguirem explicar a variação acumulada entre os solos em valores superiores a 90%, o agrupamento dos solos baseados nesses atributos pode ser suficiente para gerar grupos de solos distintos entre si. Por exemplo, Dos Santos et al. (2019b) observaram um bom agrupamento dos solos considerando variáveis capazes de contemplar 78,92% da variação acumulada. A maior variabilidade para a argila, que gerou a maior participação da argila no CP1, é devida as diferentes condições pedogênicas existentes nos estados onde as amostras de solo foram coletadas. Apesar da maioria dos solos pertencerem a uma mesma classe (40% são latossolos), as condições de formação em cada estado proporcionaram uma grande

variação quanto ao teor de argila. Os demais atributos, V e CTC, com maior importância no CPI também sofrem a influência das condições de formação pedogênica, explicando a grande variação desses atributos entre os solos. Estudos já relataram o alto grau de correlação entre os processos de formação do solo e o teor de argila, V e CTC (OLIVEIRA JR, 2001; DOETTERL et al., 2018).

A alta representatividade do COT no CP2 e do pH no CP3 entre os solos pode ser atribuída as condições climáticas onde os solos foram amostrados. As coletas dos solos foram realizadas em áreas cultivadas com cana-de-açúcar, um sistema de cultivo que fornece um maior aporte anual de material orgânico no solo comparado a outros sistemas anuais (VELOSO et al., 2020; DE LIMA et al., 2019; ANDREOTE et al., 2017). No entanto, a alta temperatura durante o período chuvoso e a baixa quantidade de argila capaz de complexar o material orgânico na região nordeste acelera a degradação do material vegetal depositado no solo. Esse cenário é diferente nos demais estados do Brasil onde os solos foram coletados, conseqüentemente, o COT demonstrou alta variação nos solos desse estudo. O pH também é afetado diretamente pelas condições climáticas e manejo, variando seus valores devido a lixiviação de cátions de reação básica presentes no solo (VILELA et al., 2019; ANDREOTE et al., 2017).

**Tabela 4.** Análise de correlação de Pearson entre os atributos dos 15 solos para o sulfometuron-methyl

	pH	P	K	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H+Al	<sup>(1)</sup> CTC	<sup>(2)</sup> V	<sup>(3)</sup> m	<sup>(4)</sup> COT	C Lábil	Argila	<sup>(5)</sup> Ar + Sil
pH	1,00	-0,27	0,27	0,40	0,36	-0,50	-0,50	0,10	0,63*	-0,53*	0,07	-0,15	0,19	-0,19
P	-0,27	1,00	0,11	-0,02	-0,32	-0,15	0,22	0,05	-0,05	-0,16	0,68*	0,20	0,06	-0,06
K	0,27	0,11	1,00	0,91*	0,39	-0,32	-0,26	0,69*	0,71*	-0,34	0,04	0,42	0,52*	-0,52*
Ca <sup>+2</sup>	0,40	-0,02	0,91*	1,00	0,52*	-0,33	-0,28	0,77*	0,85*	-0,37	0,04	0,37	0,64*	-0,64*
Mg <sup>+2</sup>	0,36	-0,32	0,39	0,52*	1,00	-0,29	0,09	0,69*	0,57*	-0,36	-0,16	0,30	0,42	-0,42
Al <sup>+3</sup>	-0,50	-0,15	-0,32	-0,33	-0,29	1,00	0,06	-0,30	-0,43	0,99*	-0,28	-0,21	-0,27	0,27
H+Al	-0,50	0,22	-0,26	-0,28	0,09	0,06	1,00	0,38	-0,57*	0,02	0,40	0,39	-0,13	0,13
<sup>(1)</sup> CTC	0,10	0,05	0,69*	0,77*	0,69*	-0,30	0,38	1,00	0,48	-0,37	0,24	0,60*	0,54*	-0,54*
<sup>(2)</sup> V	0,63*	-0,05	0,71*	0,85*	0,57*	-0,43	-0,57*	0,48	1,00	-0,47	-0,03	0,06	0,62*	-0,62*
<sup>(3)</sup> m	-0,53*	-0,16	-0,34	-0,37	-0,36	0,99*	0,02	-0,37	-0,47	1,00	-0,32	-0,23	-0,31	0,31
<sup>(4)</sup> COT	0,07	0,68*	0,04	0,04	-0,16	-0,28	0,40	0,24	-0,03	-0,32	1,00	-0,01	0,35	-0,35
C Lábil	-0,15	0,20	0,42	0,37	0,30	-0,21	0,39	0,60*	0,06	-0,23	-0,01	1,00	0,04	0,04
Argila	0,19	0,06	0,52*	0,64*	0,42	-0,27	-0,13	0,54*	0,62*	-0,31	0,35	-0,04	1,00	-1,00
<sup>(5)</sup> Ar + Sil	-0,19	-0,06	-0,52*	-0,64*	-0,42	0,26	0,13	-0,54*	-0,62*	0,30	-0,35	0,04	-0,99*	1,00

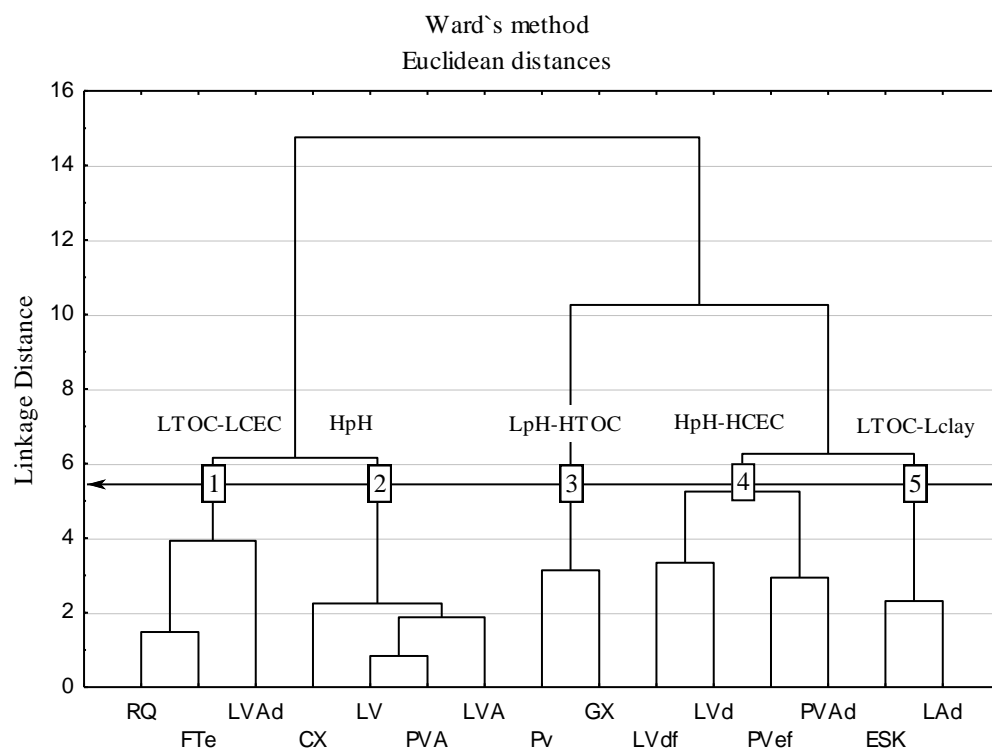
(1) Capacidade de troca catiônica. (2) Saturação por bases. (3) Saturação por alumínio. (4) Carbono Orgânico Total. (5) Areia + Silte. \*Significativo a 5%.

**Tabela 5.** Componentes principais extraídos para atributos de solos e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade

Variáveis	Componente principal <sup>(1)</sup>			Comunalidade
	CP1	CP2	CP3	
	Cargas fatoriais <sup>(2)</sup>			
pH	0,18	-0,24	0,91	0,87
CTC	0,55	0,46	0,17	0,55
V	0,71	-0,11	0,57	0,78
M	-0,17	-0,46	-0,74	0,73
COT	0,02	0,80	0,17	0,71
Argila	0,92	0,29	0,07	0,85
Autovalores	3,04	2,21	1,08	-
Variância total (%)	37,98	27,60	13,53	-
Variância acumulada (%)	37,96	65,56	79,09	-

<sup>(1)</sup> Componentes principais rotacionados pelo método Varimax. <sup>(2)</sup> Cargas fatoriais  $\geq |0,65|$  foram consideradas significantes para fins de interpretação.

A análise de cluster pelo método Ward separou os 15 solos em 5 grupos (G1, G2, G3, G4 e G5), baseados no pH, CTC, V, m, COT e argila (Figura 1). A maior proximidade entre os solos dentro de um mesmo grupo indica que eles possuem maior similaridade quanto seus atributos físico-químicos. As características de cada grupo puderam ser segmentadas da seguinte maneira: O G1 possui solos com baixo COT e baixa CTC (LTOC-LCEC), o G2 alto pH (HpH), G3 baixo pH e alto COT (LpH-HTOC), G4 alto pH e capacidade de troca catiônica (HpH-HCEC), e o G5 baixo COT e argila (LTOC-Lclay). O G2 e G4 foram constituídos de 4 tipos de solo cada, o G1 teve 3, e o G3 e G5 tiveram apenas dois. No G1, G3 e G5 todos os solos são originários do Nordeste (Tabela 6). Nos demais grupos não houve um padrão quanto a região de coleta do solo (Tabela 6). Não existiram correlações entre a classificação do solo (latossolo, cambissolo, etc) e o agrupamento.



**Figura 1.** Dendrograma das amostras de solo em cinco grupos, produzido pelo método de Ward a partir das distâncias euclidianas, obtidas em função das variáveis pH, CTC, V, m, COT e argila, Kfs e Kfd.

A análise discriminante para os grupos gerados pela análise cluster demonstrou uma taxa de assertividade de 100% para todos os 5 agrupamentos (Tabela 6). Esse resultado indica uma verdadeira similaridade entre os solos alocados em cada grupo para os atributos pH, CTC, V, m, COT e argila. Apesar da variação acumulada de 79,09% entre os solos para esses atributos físico-químicos, esse valor foi suficiente para detectar as similaridades entre os solos estudados coletados em diferentes estados brasileiros.

**Tabela 6.** Classificação das amostras nos grupos definidos pela análise de agrupamento e validados pela análise discriminante

Grupos <sup>(1)</sup>	Estados	Total de amostras <sup>(2)</sup>	Acerto <sup>(3)</sup>
LTOC-LCEC	RN	3	100%
HpH	CE, MG, SP e AL	4	100%
LpH-HTOC	PE e AL	2	100%
HpH-HCEC	PR e SP	4	100%
LTOC-Lclay	PE e RN	2	100%
Média geral		-	100%

<sup>(1)</sup> Grupos obtidos pela análise de agrupamento. <sup>(2)</sup> Número de amostras de solos que compõem cada grupo previamente definido pela análise de agrupamento. <sup>(3)</sup> Percentual de acerto das amostras classificadas em cada grupo, segundo a análise discriminante.

As isotermas de Freundlich de sorção e dessorção para os solos dentro dos seus respectivos grupos são mostrados na Figura 2. Os parâmetros matemáticos de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd) e seus respectivos  $1/n$  e  $R^2$  são apresentados em Apêndice I. Os dados experimentais de sorção e dessorção do sulfometuron-methyl nos solos foram bem ajustados ao modelo de Freundlich, com altos valores para o coeficiente de determinação ( $R^2 \approx 0,99$ ). A ordem observada para o Kfs (média  $\pm$  intervalo de confiança) foi LpH-HTOC ( $3,6 \pm 0,6$ ) > HpH ( $2,7 \pm 0,1$ ) > LTOC-LCEC ( $2,2 \pm 0,2$ ) > LTOC-Lclay ( $1,8 \pm 0,3$ ) > HpH-HCEC ( $1,3 \pm 0,3$ ) (Tabela 7).

**Tabela 7.** Média e desvio padrão dos coeficientes de sorção, coeficientes de dessorção e atributos físicos e químicos para os grupos de solo formados a partir da análise de agrupamento segundo Ward

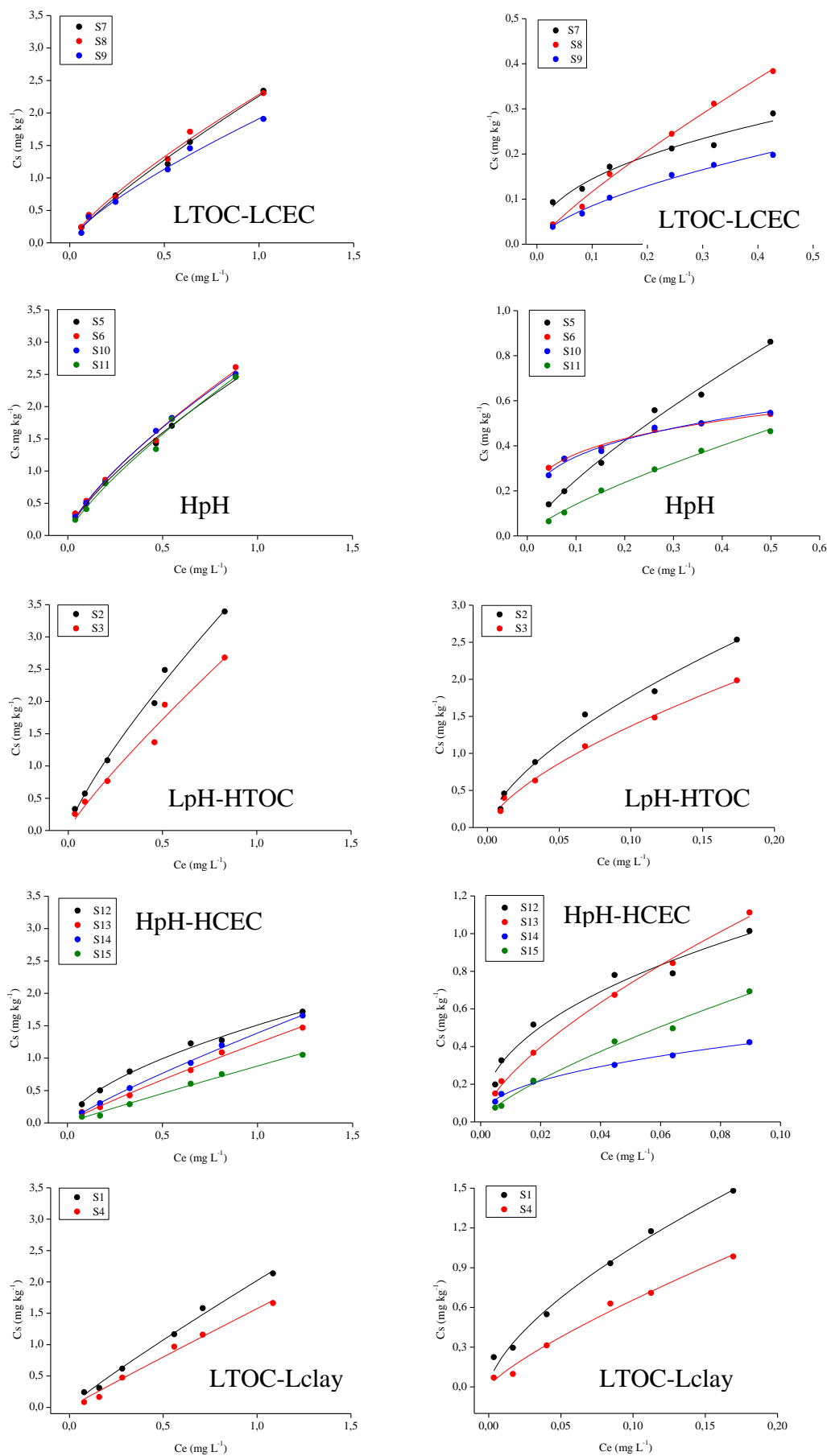
Grupos	LTOC-LCEC	HpH	LpH-HTOC	HpH-HCEC	LTOC-Lclay
pH (H <sub>2</sub> O)	$5,1 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,5$	$5,4 \pm 0,7$
CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup> )	$6,1 \pm 3,0$	$1,90 \pm 0,52$	$14,7 \pm 2,2$	$13,3 \pm 2,3$	$7,2 \pm 2,2$
COT (g kg <sup>-1</sup> )	$4,6 \pm 1,3$	$9,6 \pm 0,8$	$15,0 \pm 5,0$	$13,1 \pm 7,7$	$5,0 \pm 0,2$
V %	$39,5 \pm 10,0$	$48,6 \pm 11,0$	$32 \pm 2,8$	$63,1 \pm 20,0$	$37,4 \pm 13,2$
m %	$30,4 \pm 26,2$	$0,0 \pm 0,0$	$7,5 \pm 2,1$	$1,7 \pm 2,8$	$5,5 \pm 7,8$
Argila %	$26,7 \pm 14,8$	$27,7 \pm 8,0$	$5,5 \pm 4,9$	$73,5 \pm 15,1$	$16,5 \pm 2,1$
Kfs	$2,2 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,3$
Kfd	$0,5 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,4$	$7,0 \pm 1,0$	$3,4 \pm 1,8$	$4,4 \pm 0,4$

Herbicidas ionizáveis, como o sulfometuron-methyl, têm um comportamento complexo no solo. Alterações no pH do solo, principalmente em faixas próximas ao pKa do herbicida, podem resultar em grandes mudanças na quantidade de moléculas adsorvidas ao solo (AZCARATE et al., 2015). O sulfometuron-methyl possui pKa equivalente a 5,2, resultando em uma grande variação na relação entre moléculas dissociadas e não-dissociadas entre os grupos de solos. O LpH-HTOC apresentou a menor média para o pH (4,4), aumentando o número de moléculas de sulfometuron-methyl (> 50%) em estado molecular. Nesse estado não-dissociado, a maior afinidade entre os herbicidas de caráter ácido fraco e sítios de adsorção do solo, principalmente na partição orgânica, permitiu uma maior quantidade do herbicida sorvido (LIU et al., 2018). A associação entre o pH inferior ao pKa do sulfometuron-methyl e o alto TOC dos solos agrupados em LpH-HTOC foram fatores que elevaram a sorção do sulfometuron-methyl.



O HpH apresentou a maior média para o pH ( $6,4 \pm 0,4$ ), elevando a concentração do herbicida na forma aniônica ( $> 50\%$ ). O maior valor de pH para os solos do grupo HpH reduziu a sorção do sulfometuron-methyl comparado ao LpH-HTOC, provavelmente, devido a repulsão entre as cargas negativas do solo e herbicida. No entanto, a baixa CTC ( $1,90 \pm 0,52$ ), o teor de argila equivalente a  $27,7 \pm 8,0$ , e a presença de óxidos de ferro (hematita, goethita e gibsitita, Tabela 3) em HpH pode favorecer a adsorção do sulfometuron-methyl, mesmo em seu estado aniônico, devido a carga residual positiva presente nesses óxidos (OLIVER et al., 2019; PEREIRA et al., 2019). A sorção nesse grupo também pode estar sendo contribuída pela maior média para a V dos solos ( $48,6 \pm 11,0$ ). Cátions mono e bivalentes podem formar complexos com a região eletronegativa do sulfometuron-methyl em condições de alto pH, aumentando a adsorção do herbicida via precipitação. A adsorção de herbicidas no solo via precipitação já foi reportada para o glyphosate (DOLLINGER et al, 2015) e diuron (DAS CHAGAS et al., 2020).

Os solos agrupados em HpH-HCEC demonstraram um alto valor de pH ( $6,0 \pm 0,5$ ), similar ao HpH. Apesar do alto teor de argila ( $73,5 \pm 15,1$ ) e a presença de óxidos de ferro e alumínio (hematita, goethita e gibsitita, Tabela 3) no grupo HpH-HCEC, fato que poderia elevar a sorção do sulfometuron-methyl em seu estado aniônico, a menor sorção ( $K_{fs} = 1,3 \pm 0,3$ ) foi observada para esse grupo. A intensa repulsão ocasionada pela alta CTC ( $13,3 \pm 2,3$ ) nos solos do grupo HpH-HCEC pode ter impedido a sorção do sulfometuron-methyl, explicando a diferença para o  $K_{fs}$  entre os grupos HpH e HpH-HCEC. Para os demais grupos, mesmo com baixo valor de TOC ( $L_{TOC}-L_{CEC} = 4,6 \pm 1,3$  e  $L_{TOC}-L_{clay} = 5,0 \pm 0,2$ ), a ausência de extremos valores para os atributos dos solos, principalmente para o pH e CTC, permitiu uma adsorção intermediária em relação aos demais grupos.



**Figura 2.** Isotermas de sorção (direita) e dessorção (esquerda) de Freundlich para o sulfometuron-methyl nos solos.

A ordem decrescente para os valores para K<sub>fd</sub> nos grupos foram LpH-HTOC ( $7,0 \pm 1,0$ ) > LTOC-Lclay ( $4,4 \pm 0,4$ ) > HpH-HCEC ( $3,4 \pm 1,8$ ) > HpH ( $0,9 \pm 0,4$ ) > LTOC-LCEC ( $0,5 \pm 0,2$ ) (Tabela 7). Valores mais altos de K<sub>fd</sub> indicam uma menor dessorção do sulfometuron-methyl. A maior dessorção foi observada nos grupos LTOC-LCEC e HpH pode indicar a ocorrência de interações físicas entre as superfícies dos adsorventes presentes nesses solos e o sulfometuron-methyl. Esse tipo de adsorção pode ocorrer em grande escala (explicando a alta sorção nesses grupos), porém a baixa energia envolvida nesse processo favorece o retorno do herbicida a solução do solo (PADILLA, SELIM, 2019).

A baixa dessorção observada para o LpH-HTOC é resultado das interações mais intensas entre o sulfometuron-methyl em seu estado molecular e os sítios de ligações orgânicos disponíveis nesses solos. A sorção entre herbicidas e a matéria orgânica do solo já foi relatada como um mecanismo de alta estabilidade, dificultando a volta do herbicida sorvido a solução do solo (DOS SANTOS et al., 2019b, PADILLA, SELIM, 2019). A alta sorção e baixa dessorção do sulfometuron-methyl nos solos agrupados em LpH-HTOC, todos coletados na região Nordeste, indica uma menor mobilidade e menor potencial de lixiviação desse herbicida.

Os solos do grupo HpH-HCEC e LTOC-Lclay também demonstraram baixa dessorção. Apesar da baixa sorção do sulfometuron-methyl nesses grupos, a intensidade na qual esse fenômeno acontece apresenta alta estabilidade, causando um baixo retorno do herbicida a solução do solo. Esse resultado é muito importante porque a baixa sorção inicial observada para os solos agrupados em HpH-HCEC e LTOC-Lclay permite uma maior mobilidade do sulfometuron-methyl. Portanto, o menor retorno desse herbicida adsorvido a fase aquosa do solo ameniza o risco de lixiviação.

Os resultados para sorção e dessorção nos solos demonstram a existência de grupos que favorecem a maior mobilidade do sulfometuron-methyl, elevando o risco desse herbicida em lixiviar, escorrer superficialmente, e conseqüentemente, contaminar recursos hídricos. Alguns solos da região Nordeste, agrupados em LpH-HTOC, demonstraram baixo risco de lixiviação devido à maior sorção e baixa dessorção do sulfometuron-methyl. No entanto, o grupo com maior risco de lixiviação para o sulfometuron-methyl devido à baixa sorção foi constituído apenas por solos da região Nordeste (HpH-HCEC). Para o diuron, um maior risco de lixiviação também foi observado para um grupo de solos provenientes da região do Nordeste brasileiro (CHAGAS et al., 2019). Um grupo de solos do Sudeste (HpH-HCEC) também

demonstrou maior potencial de lixiviação para o sulfometuron-methyl devido à baixa sorção. A existência de um maior número de grupos com alto risco de lixiviação para o sulfometuron-methyl levanta preocupações sobre o risco de contaminação ambiental mediante a aplicação frequente desse herbicida.

#### **4 CONCLUSÕES**

Através da análise multivariada possível é possível agrupar quinze solos de diferentes regiões brasileiras em apenas cinco grupos de solos. Não há correlações entre a classificação do solo e o agrupamento. Os atributos pH, CTC, V, m, COT e argila são efetivos para detectar as similaridades entre os solos durante o agrupamento. Os solos dos grupos LpH-HTOC, provenientes do Nordeste brasileiro, apresentaram maior sorção e menor dessorção, portanto, menor risco de lixiviação do sulfometuron-methyl. Os solos dos grupos LTOC-LCEC e HpH-HCEC apresentam alta dessorção, e aqueles pertencentes aos grupos HpH-Hclay e LTOC-Lclay apresentam menor sorção, fato que aumenta o risco de contaminação dos recursos hídricos pelo sulfometuron-methyl. Solos com propriedades físico e químicas similares apresentam um padrão quanto a sorção e dessorção do sulfometuron-methyl. A análise multivariada fornece um melhor entendimento sobre a dinâmica do sulfometuron-methyl nos solos.

## REFERÊNCIAS

ANDREOTE, Fernando Dini et al. The Brazilian Soil Microbiome. In: **The Brazilian Microbiome**. Springer, Cham, 2017. p. 21-39.

AZCARATE, M. P. et al. Sorption–Desorption of Rimsulfuron, Nicosulfuron, and Metabolites in Soils from Argentina and the USA. **Agricultural & Environmental Letters**, v. 3, n. 1, p.1-5, 2018.

AZCARATE, M. P.; MONTOYA, Jorgelina C.; KOSKINEN, William C. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 4, p. 229-237, 2015.

BATTAGLIN, W. A.; FURLONG, E T.; BURKHARDT, M. R. **Concentration of selected sulfonylurea, sulfonamide, and imidazolinone herbicides, other pesticides, and nutrients in 71 streams, 5 reservoir outflows, and 25 wells in the Midwestern United States**, 1998. US Department of the Interior, US Geological Survey, 2001.

BORDÓN, A. G. et al. Sorption and desorption of cyhalofop-butyl on mesopotamic agricultural soils. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 4, p. 1658-1662, 2017.

CHEN, P.Y. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks: Geological Survey Occasional Paper 21. Bloomington, **Indiana Geological Survey Report**. p. 67, 1977.

DAS CHAGAS, P. S. F et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.

DAS CHAGAS, P. S. F. et al. Increases in pH, Ca<sup>2+</sup>, and Mg<sup>2+</sup> alter the retention of diuron in different soils. **CATENA**, v. 188, p. 104440, 2020.

DE LIMA, T. M. et al. Elemental analysis of Cerrado agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometry: Inferences for soil fertility assessment. **Geoderma**, v. 353, p. 264-272, 2019.

DOETTERL, S. et al. Links among warming, carbon and microbial dynamics mediated by soil mineral weathering. **Nature Geoscience**, v. 11, n. 8, p. 589-593, 2018.

DOLLINGER, J; DAGÈS, C; VOLTZ, M. Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions. **Environmental chemistry letters**, v. 13, n. 3, p. 293-307, 2015.

DOS SANTOS, L. O. G. et al. Effect of liming on hexazinone sorption and desorption behavior in various soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 65, n. 9, p. 1183-1195, 2019a.

DOS SANTOS, L. O. G. et al. Multivariate analysis and multiple linear regression as a tool to estimate the behavior of hexazinone in Brazilian soils. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 11, p. 671, 2019b.

DUTTA, A. et al. Effect of organic carbon chemistry on sorption of atrazine and metsulfuron-methyl as determined by  $^{13}\text{C}$ -NMR and IR spectroscopy. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, n. 10, p. 620, 2015.

FARIA, A. T. et al. Tebuthiuron leaching in three Brazilian soils as affected by soil pH. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, n. 5, p. 214, 2018.

GOMIDE, A. L. O; VELOSO, L. A; LAVANHOLI, M. G. P. Uso dos maturadores químicos na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum* spp). **Nucleus**, v. 5, n. 2, 2008.

GROS, P. et al. Glyphosate binding in soil as revealed by sorption experiments and quantum-chemical modeling. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 527-535, 2017.

GUZZELLA, Licia; POZZONI, Fiorenzo; GIULIANO, Giuseppe. Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy. **Environmental Pollution**, v. 142, n. 2, p. 344-353, 2006.

HERTFORDSHIRE, Uo. **PPDB: Pesticide Properties DataBase**. 2019. Disponível em: < <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1149.htm> >. Acesso em 23 out. 2019.

KAUR, P. et al. Temperature Dependent Adsorption–Desorption Behaviour of Pendimethalin in Punjab Soils. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 100, n. 1, p. 167-175, 2018.

LIU, K. et al. Mechanism of the effect of pH and biochar on the phytotoxicity of the weak acid herbicides imazethapyr and 2, 4-D in soil to rice (*Oryza sativa*) and estimation by chemical methods. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 161, p. 602-609, 2018.

MAHALANOBIS, P. C. On test and measures of group divergence, Part I: Theoretical formulae. 1930.

MENDES, K. F. et al. Sorption and desorption of mesotrione alone and mixed with S-metolachlor+ terbuthylazine in Brazilian soils. **Geoderma**, v. 280, p. 22-28, 2016.

MICHAEL, J. L.; NEARY, D. G. Herbicide dissipation studies in southern forest ecosystems. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 12, n. 3, p. 405-410, 1993.

NARAYANAN, N. et al. Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis. **Chemosphere**, v. 173, p. 502-511, 2017.

OECD - Organisation for Economic Co-Operation and Development. **OECD guidelines for the testing of chemicals-Adsorption–Desorption Using a Batch Equilibrium Method**. Test Guideline, vol. 106, OECD Publications, Paris, 2000.

OLIVEIRA JR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, n. 2, p. 97-110, 2001.

OLIVER, D. P. et al. The role of surface charge and pH changes in tropical soils on sorption behaviour of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs). **Science of the total environment**, v. 673, p. 197-206, 2019.

OUFQIR, S. et al. Adsorption of imazethapyr on six agricultural soils of Morocco: evaluation of the impact of soil properties. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2944-S2949, 2017.

PADILLA, J. T.; SELIM, H. M. Time-dependent sorption and desorption of glyphosate in soils: multi-reaction modeling. **Vadose Zone Journal**, v. 18, n. 1, 2019.

PASSOS, A. B. R.J. et al. Effects of Liming and Urochloa brizantha Management on Leaching Potential of Picloram. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 1, p. 12, 2019.

PEREIRA, E. A. O. et al. Adsorption of glyphosate on Brazilian subtropical soils rich in iron and aluminum oxides. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 54, n. 11, p. 906-914, 2019.

SARKAR, B. et al. Sorption and desorption of agro-pesticides in soils. In: **Agrochemicals Detection, Treatment and Remediation**. Butterworth-Heinemann, 2020. p. 189-205.

SILVA, C. S. et al. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Embrapa Informação Tecnológica. 2. ed. Brasília, DF, p. 627, 2009.

SILVA, T. S. et al. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. **Chemosphere**, v. 236, p. 124333, 2019.

SINGH, B.; SINGH, K. Microbial degradation of herbicides. **Critical reviews in microbiology**, v. 42, n. 2, p. 245-261, 2016.

TEIXEIRA, P. C. et al. (Orgs.). **Manual de métodos de análise de solos**. 3<sup>a</sup>. ed. Brasília: Embrapa Solos, 2017. 573 p.

VELOSO, M. G. et al. Carbon accumulation and aggregation are mediated by fungi in a subtropical soil under conservation agriculture. **Geoderma**, v. 363, p. 114159, 2020.

VILELA, E. F; INDA, A. V.; ZINN, Y. L. Soil genesis, mineralogy and chemical composition in a steatite outcrop under tropical humid climate in Brazil. **Catena**, v. 183, p. 104234, 2019.

YAVARI, S. et al. Adsorption–Desorption Behavior of Polar Imidazolinone Herbicides in Tropical Paddy Fields Soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 104, n. 1, p. 121-127, 2020.

YUE, L. et al. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 180-189, 2017.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O sulfometuron-methyl é um ingrediente ativo que está presente na formulação de defensivos utilizados no setor agrícola. No Brasil, ele pode ser encontrado tanto como herbicida, como também regulador de crescimento, ambos registrados para a cana-de-açúcar. Esse produto tem grande importância para a cultura. No entanto, na literatura em geral não há estudos recentes sobre o mesmo, principalmente levando em consideração o seu comportamento em diversos solos.

O estudo preencheu uma lacuna importante em relação a utilização do sulfometuron-methyl e seu impacto no ambiente. As propriedades do solo são fundamentais no processo de retenção da molécula. O solo é um sistema complexo, diverso e não estático. Nós podemos concluir que as propriedades, como o pH, CTC, COT, e argila são determinantes para biodisponibilidade do herbicida na solução do solo.

A cinética de sorção do sulfometuron-methyl indicou que há solos com maior o risco de contaminação ambiental. A análise multivariada permitiu agrupar solos com propriedades físico e química similares, assim como seus coeficientes de sorção e dessorção. Através desse estudo, podemos antecipar os possíveis problemas, devido a simulação prévia do comportamento ambiental da molécula, via os atributos físicos e químicos dos solos.



## APÊNDICE I

**Apêndice I.** Valores de  $K_f$ ,  $K_d$ ,  $1/n$  e  $R^2$  da equação de Freundlich, ajustada para a sorção e dessorção do sulfometuron-methyl nos cinco grupos de solos (LTOC-LCEC, HpH-HCEC, LpH-HTOC, HpH-Hclay e LTOC-Lclay)

Grupos	Solos	Coeficientes de sorção			Coeficientes de dessorção		
		$K_f$	$1/n$	$R^2$	$K_d$	$1/n$	$R^2$
LTOC-LCEC	LVA <sub>d</sub>	2,26	0,83	0,99	0,40	0,44	0,99
	FTE	2,29	0,79	0,99	0,79	0,83	0,99
	RQ	1,91	0,75	0,99	0,34	0,60	0,99
HpH-HCEC	LVA	2,64	0,73	0,99	1,46	0,77	0,99
	CX	2,81	0,74	0,99	0,64	0,25	0,99
	PVA	2,76	0,72	0,99	0,67	0,28	0,99
	LV	2,71	0,79	0,99	0,80	0,76	0,99
LpH-HTOC	GX	3,96	0,80	0,99	7,76	0,64	0,99
	Pv	3,14	0,87	0,99	6,29	0,66	0,99
HpH-Hclay	PVAd	1,39	0,86	0,99	3,00	0,46	0,99
	LVd	0,88	0,95	0,99	5,53	0,67	0,99
	LVdf	1,51	0,61	0,99	1,18	0,43	0,99
	PVef	1,23	0,89	0,99	4,08	0,74	0,99
LTOC-Lclay	LAd	2,02	0,91	0,99	4,72	0,65	0,99
	ESK	1,58	0,97	0,99	4,12	0,80	0,99